

SrS を母体とする青色発光薄膜エレクトロルミネッセンス  
素子の基礎的研究

2002 年 7 月

深 田 晴 己

# 概要

21 世紀を迎え、情報の多様化や流通量の増大による高度情報化社会の進展は顕著である。その中におけるヒューマンインターフェースとしての電子ディスプレイの役割は極めて大きいものがある。電子ディスプレイにおいても、今後、高精細・低消費電力・省スペース・軽量化であるフラットパネル型ディスプレイへの社会的ニーズがますます急増し、その市場も拡大の一途であろう。本論文で取り上げる無機エレクトロルミネセンス (EL) ディスプレイは、自発光型のフラットパネルディスプレイの一つで、完全な固体デバイスであり、動作温度が広範囲で、高信頼度、高コントラスト、高解像度などの優れた特長を有する。このため、ワークステーションなどの OA 機器用、工作機械などの FA 機器用、または車載用ディスプレイとしてすでに実用化されている。しかし、これらはすべて発光材料に黄橙色発光の  $\text{ZnS:Mn}$  を用いたモノクロームタイプのディスプレイであり、EL ディスプレイの本格的な普及には、フルカラー表示のための RGB 発光材料の開発、特に青色発光 EL 材料の開発が必要である。

1999 年に、青色の色純度に優れた高輝度な  $\text{BaAl}_2\text{S}_4\text{:Eu}$  が発表されたが、高温プロセスが必要不可欠であるとともに、3 元系母体の化学的な不安定性や低発光効率という問題を抱えている。本論文では、発光層の母体材料として、単純な 2 元系の材料で母体の形成に高温プロセスを要しない  $\text{SrS}$  に着目し、発光中心として  $\text{Ce}^{3+}$  または  $\text{Cu}^+$  を用いた場合の青色発光 EL 材料の基礎的な研究を行った。 $\text{SrS:Ce}$  は、1984 年以来、青色 EL 材料として期待されているが、未だ実用には至っていない。本研究では、長年、国内外の多くの研究機関において研究されながらも、実用材料に至らなかった  $\text{SrS:Ce}$  に関して、次に示すような方針により、 $\text{SrS:Ce}$  の実用化を視野に入れた研究を行った。まず、出発原料や焼成条件を系統的に変化させた粉末蛍光体を作製し、材料自体が有しているポテンシャルを見極めた。その結果、これまで明らかにされていなかった  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $\text{SrS}$  格子中への活性化条件や、高発光効率と低温プロセス化を同時に満たす、 $\text{Rb}$  の添加技術を見出した。次に、その知見を元に、 $\text{SrS:Ce}$  薄膜 EL 素子の高性能化を目指した結果、

SrS:Ce 発光層の成膜時に安定な硫黄の供給として  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行い、硫黄過剰な成膜雰囲気を作り出すことで、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化が促進され、高輝度、高発光効率が実現された。1 kHz パルス波電圧駆動にて、輝度  $L_{40} = 955 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $\eta_{40} = 1.15 \text{ lm/W}$ 、CIE 色度座標 (0.28, 0.53) が得られた (いずれもしきい電圧より 40 V 高い印加電圧の場合)。また、成膜時に Rb を添加することにより、安定な  $\text{Ce}^{3+}\text{-Rb}^+$  複合中心の生成による理想的な青緑色発光を呈する薄膜 EL 素子の作製に成功した [CIE 色度座標 (0.18, 0.34)]。さらに、Rb の添加は、EL 素子の長寿命化において非常に有効であることを明らかにした。一方、 $\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子を作製し、EL 素子の構造的な観点からの検討も行った。SrS:Ce 発光層の成膜時の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給により  $\text{BaTiO}_3$  高誘電体絶縁層の還元劣化が生じたが、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを用いることにより、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体絶縁層の還元劣化が抑制され、高輝度と高発光効率が実現された。1 kHz 駆動にて、 $L_{40} = 710 \text{ cd/m}^2$ 、 $\eta_{40} = 1.24 \text{ lm/W}$  が得られた。また、SrS:Cu 薄膜 EL 素子に関しては、 $\text{Cu}^+$  発光中心の濃度制御、ならびに均一な付着を可能にする原料交互供給型ホットウォール蒸着法を採用することにより、1 kHz 駆動にて、最高輝度  $100 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $0.1 \text{ lm/W}$ 、CIE 色度座標 (0.19, 0.28) を示す EL 素子の作製に成功した。

# SrS を母体とする青色発光薄膜エレクトロルミネッセンス素子の基礎的研究

## - 目次 -

<b>1 章</b>	<b>序論</b>	<b>1</b>
1-1.	研究背景	1
1-2.	EL ディスプレイ	4
1-2-1.	EL (Electroluminescence) とは	4
1-2-2.	EL ディスプレイの歩み	4
1-2-3.	EL 素子の分類と特長	7
1-3.	カラー EL ディスプレイの最近の進展と課題	8
1-4.	本論文の概要と構成	14
	参考文献	16
<b>2 章</b>	<b>EL 素子の構造と材料</b>	<b>19</b>
2-1.	交流 EL 素子の構造	19
2-1-1.	二重絶縁薄膜 EL 素子	19
2-1-2.	厚膜高誘電体 EL 素子 (Hybrid EL 素子)	21
2-2.	発光層材料	24
2-2-1.	母体材料	24
2-2-2.	発光中心	29
2-2-2-1.	Mn <sup>2+</sup> 発光中心	29
2-2-2-2.	Ce <sup>3+</sup> 発光中心	32
2-2-2-3.	Cu <sup>+</sup> 発光中心	32
2-3.	まとめ	37
	参考文献	38



3 章 SrS:Ce と SrS:Cu の基礎的物性 - 粉末蛍光体による検討 -	41
3-1. 序 - SrS:Ce と SrS:Cu 粉末蛍光体の作製目的 -	41
3-2. SrS 母体粉末	44
3-2-1. 硫化の度合の異なる SrS 粉末の作製	44
3-2-2. SrS 粉末を再焼成した場合	52
3-2-3. SrS 母体の発光における励起－発光過程	64
3-2-4. まとめ	71
3-3. SrS:Ce 粉末蛍光体	72
3-3-1. 序	72
3-3-2. SrS 格子中への $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の活性化条件	73
3-3-3. $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の取り込みと最適濃度	80
3-3-3-1. $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の取り込み	81
3-3-3-2. $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の最適濃度	95
3-3-4. アルカリ金属の添加による結晶性と発光特性の改善	97
3-3-4-1. 序 - アルカリ金属の添加 -	97
3-3-4-2. 試料の作製	99
3-3-4-3. 粒子成長の促進と結晶性の改善	102
3-3-4-4. $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の付活促進と周りの結晶場に及ぼす影響	106
3-3-4-5. SrS 母体に及ぼす影響	110
3-3-4-6. 低温プロセスの可能性	116
3-3-4-7. フラックス効果のメカニズム	121
3-3-4-8. 青色純度の改善	122
3-3-4-9. まとめ	124
3-3-5. まとめ	125
3-4. SrS:Cu 粉末蛍光体	127
3-4-1. 序 - SrS 中における $\text{Cu}^+$ の発光 -	127

3-4-2. Cu 濃度を変化させた場合	127
3-4-3. 付活剤を変化させた場合	130
3-4-4. 周りの結晶場の異なる Cu <sup>+</sup> 発光中心の生成	132
3-4-5. まとめ	137
3-5. まとめ	138
参考文献	139

## 4 章 SrS:Ce 薄膜 EL 素子 143

4-1. 序 - 高輝度化・高発光効率化へのアプローチ -	143
4-2. SrS:Ce 発光層の高品質化 (I) - 成膜条件の最適化 -	145
4-2-1. SrS:Ce 発光層の作製	145
4-2-2. 成膜速度	150
4-2-3. 硫黄供給の方法 - ZnS 共蒸着と H <sub>2</sub> S ガス供給 -	161
4-2-4. H <sub>2</sub> S ガス供給の供給量	174
4-2-5. 基板温度	185
4-2-6. 発光層成膜後の熱処理の効果	193
4-2-7. まとめ	199
4-3. SrS:Ce 発光層の高品質化 (II) - アルカリ金属の添加 -	202
4-3-1. 序 - アルカリ金属の添加 -	202
4-3-2. 蒸着源ペレットと SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子の作製	203
4-3-3. SrS:Ce 発光層の結晶性と発光特性	207
4-3-4. EL 素子における諸特性	212
4-3-5. 電気的特性	217
4-3-6. エージング特性	219
4-3-7. まとめ	224
4-4. BaTiO <sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子	225
4-4-1. Hybrid EL 構造	225

4-4-2. BaTiO <sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子の作製	225
4-4-3. SrS:Ce 発光層の結晶性	230
4-4-4. EL 特性に対する熱分解した H <sub>2</sub> S ガス供給の効果	232
4-4-5. まとめ	240
4-5. 二重絶縁薄膜 EL 素子と厚膜高誘電体 EL 素子の比較	241
4-5-1. EL 特性	242
4-5-2. 電気的特性	242
4-5-3. まとめ	250
4-6. まとめ	251
参考文献	254
 <b>5 章 SrS:Cu 薄膜 EL 素子</b>	 <b>259</b>
5-1. 序 - SrS:Cu 薄膜 EL 素子の研究経緯 -	259
5-2. 電子線蒸着法による SrS:Cu 薄膜の作製	261
5-2-1. SrS:Cu,Cl 薄膜の作製	261
5-2-2. Cu 濃度を変化させた SrS:Cu,Cl 薄膜の結晶性と発光特性	261
5-2-3. 周りの状態の異なる Cu <sup>+</sup> 発光中心に関する考察	269
5-2-4. SrS:Cu,Cl 薄膜の熱処理による結晶性と発光特性の改善	271
5-2-5. まとめ	279
5-3. 原料交互供給型ホットウォール蒸着法による SrS:Cu 薄膜 EL 素子の作製	280
5-3-1. SrS:Cu,Cl 薄膜の作製	280
5-3-2. SrS:Cu,Cl 薄膜の結晶性	283
5-3-3. SrS:Cu,Cl 薄膜の PL 特性	283
5-3-4. SrS:Cu,Cl 薄膜 EL 素子	289
5-3-5. まとめ	294

5-4. 考察 - 青色の色純度に優れた EL 素子の作製 -	295
5-5. まとめ	297
参考文献	298
<b>6 章 結論</b>	<b>299</b>
付録	
<b>Ap1. 粉末蛍光体の作製方法と評価方法</b>	<b>303</b>
Ap1-1. 作製方法	303
Ap1-2. 評価方法	306
<b>Ap2. EL 素子の動作と評価方法</b>	<b>308</b>
Ap2-1. EL 素子の動作	308
Ap2-1-1. EL 素子構造	308
Ap2-1-2. 動作機構	308
Ap2-2. 評価方法	316
Ap2-2-1. 薄膜 EL 素子の等価回路	316
Ap2-2-2. 輝度、CIE 色度座標、移動電荷量、発光効率および EL スペクトルの評価	316
Ap2-2-3. 電気的特性の評価	318
Ap2-2-3-1. 電流時間応答特性 $i(t)$	320
Ap2-2-3-2. 素子の蓄積電荷量－印加電圧 (Q-V) 特性	320
Ap2-2-3-3. 内部電荷－発光層電界 ( $q-f_p$ ) 特性	324
参考文献	326
<b>Ap3. SrS:Ce 粉末蛍光体における Cl の添加効果</b>	<b>327</b>
Ap3-1. 序 - Cl 添加 -	327
Ap3-2. Cl を添加した SrS:Ce 粉末蛍光体の作製	327

Ap3-3. SrS:Ce 結晶粒の粒子成長と PL 特性	328
Ap3-3-1. 粒子成長	328
Ap3-3-2. PL 特性	334
Ap3-4. フラックス効果のメカニズム	336
Ap3-5. Ce <sup>3+</sup> 発光中心の周りの結晶場の変化	338
Ap3-6. SrS 母体へ及ぼす影響	344
Ap3-7. まとめ	350
参考文献	351
 謝辞	 353
 研究業績	 355

# 1 章 序論

## 1-1. 研究背景

21 世紀を迎えた現在、情報の多様化や流通量の増大による高度情報化社会の進展は顕著である。まさに、「IT (Information Technology) 革命」の時代である。パソコン、携帯電話、インターネット、デジタル放送など、情報産業の発展には終わりが無いように思える。そのような情報産業の大量な情報の流通を支えるメディアは、光メディアあるいは衛星メディアであり、これらのメディアを介して、大量・高速の情報をマルチメディアシステムが統御する。これからのマルチメディアシステムは、従来のテレビ放送などのような単方向性のマスメディアとは異なり、ユーザからの情報発信も可能にする双方向性機能を持つようになる。そういう観点から、大量の情報を画像情報として人間に提供するためのヒューマンインターフェースとしての電子ディスプレイの役割は極めて重要である。

電子ディスプレイデバイスは、一般に電気・光学変換効果により画像を形成する表示デバイスと、周辺の電気信号回路や光学系などの部品から構成されているが、ディスプレイとしての基本特性を決める心臓部は表示デバイスである。図 1-1-1 にディスプレイデバイスを直視型、投写型、そして空間像型の 3 つの観視モードにおいて分類したものを示す。<sup>(1-1)</sup> ディスプレイ本体の表示体に表示された画像源を直接観視する標準的な方式である直視型を見ると、形状からブラウン管 (CRT : Cathode Ray Tube) とフラットパネルディスプレイに二分され、フラットパネルディスプレイはデバイスが発光する自発光型と、デバイス自身は発光せずに他の光を制御する機能の非発光型に大別される。CRT は、1897 年にドイツのブラウンにより発明されて 110 余年になる。現在でも、表示品質・経済性・市場占有率の点で第 1 位の地位を保ち、ディスプレイ業界を支え続けている。しかし、近年では携帯端末機器の普及やデジタル・テレビ放送の本格的な普及などにより、

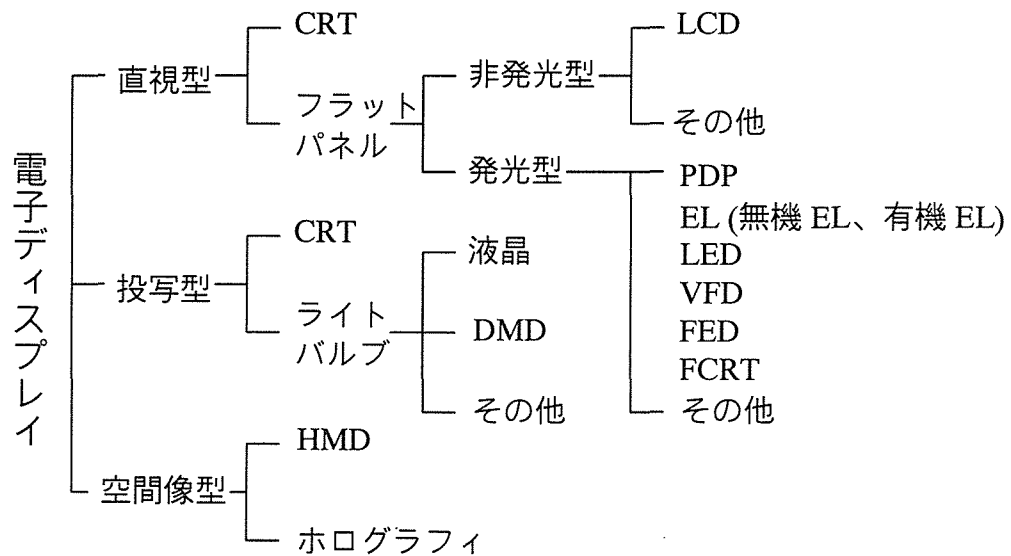


図 1-1-1 ディスプレイのデバイス技術分類．ディスプレイデバイスを直視型，投写型，そして空間像型の 3 つの観視モードにより分類した．CRT はブラウン管，LCD は液晶ディスプレイ，PDP はプラズマディスプレイ，EL はエレクトロルミネッセンス，LED は発光ダイオードディスプレイ，VFD は蛍光表示管，FED は冷陰極電子放出ディスプレイ，FCRT はフラット CRT，DMD はデジタルマイクロミラーデバイス，HMD はヘッドマウントディスプレイを表す．

[(1-1) 谷千束:「ディスプレイ先端技術」，共立出版，(1998) p.32]

電子ディスプレイに対して、「軽量化」「低消費電力化」「大型化」「超高精細化」「低コスト化」「省スペース化」が求められ、フラットパネル型のディスプレイがその有力な候補となっている。その代表的なものとして、液晶ディスプレイ (LCD: Liquid Crystal Display) が様々な分野で実用化され、市場では CRT に次ぐ第 2 位の地位を占めている。一方、プラズマディスプレイパネル (PDP : Plasma Display Panel) は対角 40 インチクラスの壁掛け型や、100 インチを越えるサイズながら極めて奥行き小さい据置型フラットパネルディスプレイとして既に市場に流通し、LCD 同様に日本が中心となって周辺技術を含めて開発が非常に活発になっている。蛍光表示管 (VFD : Vacuum Fluorescence Display) は数字や文字表示ディスプレイとして、家電製品や AV 製品、車載・計測用機器などに幅広く使われている。また、有機エレクトロルミネッセンス (EL : Electroluminescence) ディスプレイは、最近、携帯情報端末機器用のディスプレイなどに実用化されている。

本論文にて取りあげる無機 EL ディスプレイは、発光型のフラットパネルディスプレイの一つである。無機 EL ディスプレイは、完全な固体デバイスであり、動作温度が広範囲で、高信頼度、高コントラスト、高解像度、高速動作を同時に満たすなどの優れた特長を有している。このため、現在、ワークステーションなどの OA 機器用、工作機械などの FA 機器用、または車載用として実用化されている。しかし、現在実用化されているのはモノクロームタイプ (ZnS:Mn による黄橙色発光) の EL ディスプレイのみで、フルカラー表示タイプのディスプレイはまだ試作段階にすぎず、今後の本格的な普及のためには、フルカラー表示を可能にする EL 発光材料の開発が必要不可欠である。無機 EL ディスプレイは、大型化にも適し、発光部を真空にしたり、不活性ガスを導入したりする必要がないため製造コストを抑えることができる。ゆえに、発光材料の問題さえ解決されれば、コストパフォーマンスに優れた超高精細な大型ディスプレイとして実用化される可能性を秘めている。



## 1-2. EL ディスプレイ

### 1-2-1. EL (Electroluminescence) とは

EL とは、完全固体の半導体、主に蛍光体に電界を加えたときに発光する現象である。EL には、大きく分けて電流注入型 EL と電界励起型 EL の二つがある。これらの EL の動作原理を図 1-2-1 に示す。<sup>(1-2)</sup> 電流注入型 EL とは、発光ダイオード (LED : Light Emitting Diode) に代表されるように、半導体の p-n 接合に電圧印加することにより少数キャリアが注入され、多数キャリアと再結合する際の発光である [図 1-2-1(a)]。有機 EL も動作機構の点において電流注入型の EL といえる。一方、電界励起型 EL とは、本論文で取り上げる無機薄膜 EL ディスプレイ (以後、EL ディスプレイと記述する) に代表されるように、半導体の薄膜や微結晶粉末に電圧を印加し、半導体中の電子を加速させることにより高エネルギーが生じ (ホットエレクトロン)、その電子が発光中心に衝突することにより発光中心が励起され、発光が生じることである [図 1-2-1(b)]。

### 1-2-2. EL ディスプレイの歩み

EL の歴史は、1936 年にフランスの G. Destriau が ZnS 粉末蛍光体を油性溶液に浸し、これに交流電圧を印加した際の発光現象として観察したことに始まる。デバイスへの応用は、1950 年代の初め、可視光に対して透明でしかも導電性の材料  $\text{SnO}_2$  を主成分とする透明導電膜 (ネサ膜) が開発され、1952 年にシルバニア社が EL ランプ (商品名 Panelite) を発表し、面発光源としての可能性を見いだしたのが始まりである。これが引き金となって、世界的規模で EL の研究・開発が始まった。この時期の EL 素子は Cu を添加した ZnS 粉末を低融点バインダと混合して膜層を作り、その一面にはネサ膜を、他面には金属膜を電極として付けていた。後に分散型 EL に分類されるものである。しかし、低輝度と短寿命の問題が解決されず、実用化には至らなかった。

1960 年代後半、現在の EL ディスプレイの基礎となる幾つかの新しい技術が開発された。蛍光体粒子表面を  $\text{Cu}^+$  イオンで処理することにより、DC 駆動の分散型 EL 素子が開発された。<sup>(1-3)</sup> また、発光層を薄膜化する技術や、希土類フッ化物を局在発光中心として添加

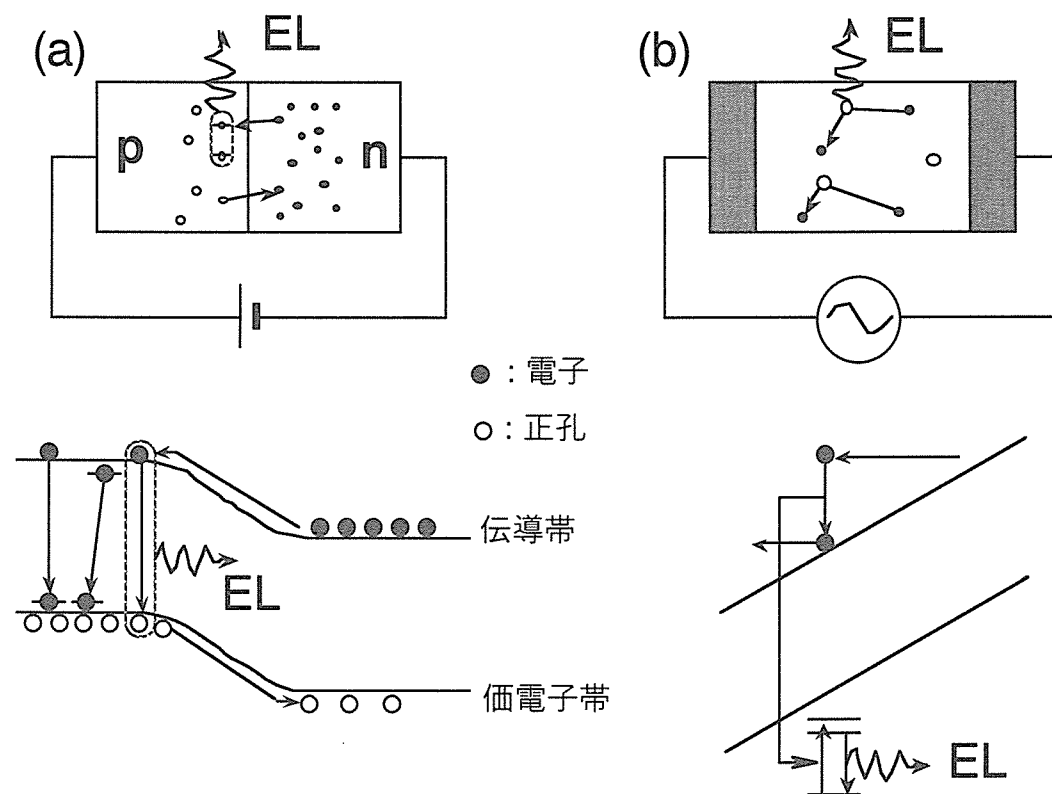


図 1-2-1 EL の動作原理．(a) は電流注入型 EL，(b) は電界励起型 EL を表す．  
[(1-2) H. Kobayashi: Proc. SPIE **1910** (1993) 15]

することにより高輝度が達成された。<sup>(1-4)</sup> さらに、1974 年に、分散型 EL の課題であった輝度と寿命の問題を解決した高輝度・長寿命の二重絶縁層構造の薄膜 EL 素子が誕生した。<sup>(1-5)</sup> 以後、この構造をベースに EL 素子の開発が進展する。応用開発の面では、ZnS:Mn を発光層材料とした黄橙色発光の二重絶縁層構造パネルの生産開発技術が精力的に行われ、1983 年には、日本において、320 x 240 ドットで対角線 6 インチ規模のマトリクスパネルが量産されるに至った。

近年では、EL ディスプレイが、より多くの情報量を表示できるようにフルカラー化への研究が精力的に行われている。1992 年には黄橙色発光の ZnS:Mn に R/G カラーフィルターを組み合わせた VGA マルチカラーパネル (Red/Yellow/Green) が発表され、<sup>(1-6)</sup> さらに 1993 年に赤色に ZnS:Mn/Red filter、緑色に ZnS:Tb、青色に  $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$  を用いたフルカラー EL パネルが報告された。<sup>(1-7)</sup> また、カナダの Westaim 社 (現在 iFire Technology) はセラミック基板上に、厚膜高誘電体層と薄膜発光層を堆積させた Hybrid EL 構造を発表し、<sup>(1-8)</sup> この素子構造を用いて、同社は 1997 年 9 月に 5 インチのフルカラーパネルを、1998 年 6 月に 8.5 インチのフルカラーパネルを、同年末には 17 インチのフルカラーパネルの試作に成功した。さらに、同社は、フルカラー EL ディスプレイの実用化に向けて、2000 年 2 月に TDK 株式会社と応用製品製造に向けた技術提携を結んだ。その提携により、TDK 株式会社は、2001 年 10 月に iFire Technology の技術をベースに青色カラーフィルターなしで、CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標 (0.119, 0.127) で輝度  $100 \text{ cd/m}^2$  を超える青色発光ディスプレイの開発に成功した。<sup>(1-9)</sup> 同時に、輝度の半減寿命も、テレビなどの応用に必要とされる 3 万時間を達成した。また、2002 年 7 月には、30 インチ型を超える大型フラットパネルディスプレイの実用を目指して、iFire Technology 社と三洋電機株式会社が技術開発で提携し、新たな展開を迎えようとしている。

一方、EL ディスプレイの高信頼性、耐環境性を活かした、車載用ディスプレイへの応用も試みられている。1998 年 7 月にはデンソー製のモノクロ EL パネルが車載用ディスプレイとして TOYOTA の VISTA に搭載された。<sup>(1-10)</sup> 現在では、TOYOTA 車 (CROWN MAJESTA) のダッシュボードに、両側に透明電極を用いた透明 EL ディスプレイ (黄橙色のモノクロームタイプ) が搭載され、注目を集めている。

### 1-2-3. EL 素子の分類と特長

EL 素子は、構造的には発光層が粉末蛍光体から構成された分散型 EL と緻密な薄膜で構成された薄膜型 EL の 2 種類に、動作モードの点からは、交流動作型 EL と直流動作型 EL の 2 種類に分類される。図 1-2-2 に EL 素子の分類と特長をまとめる。<sup>(1-11)</sup> この中で、本論文で取り上げるのは、薄膜型交流 EL である。

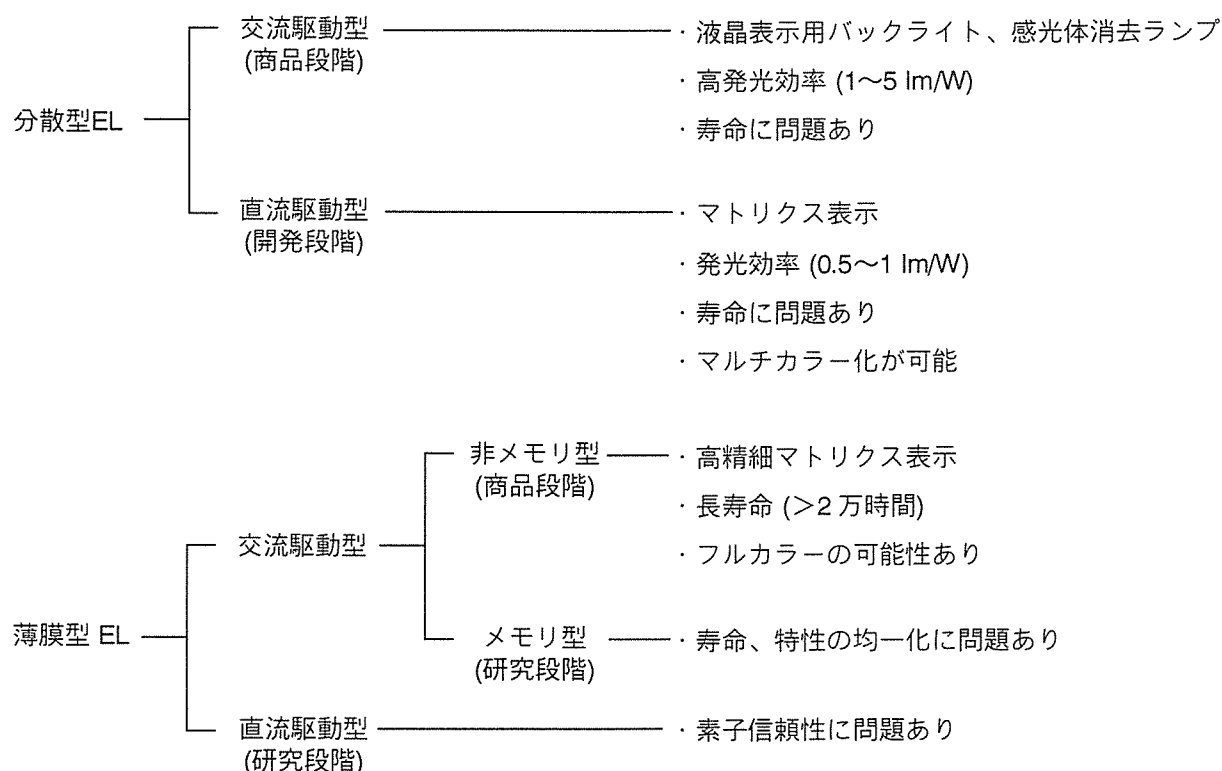


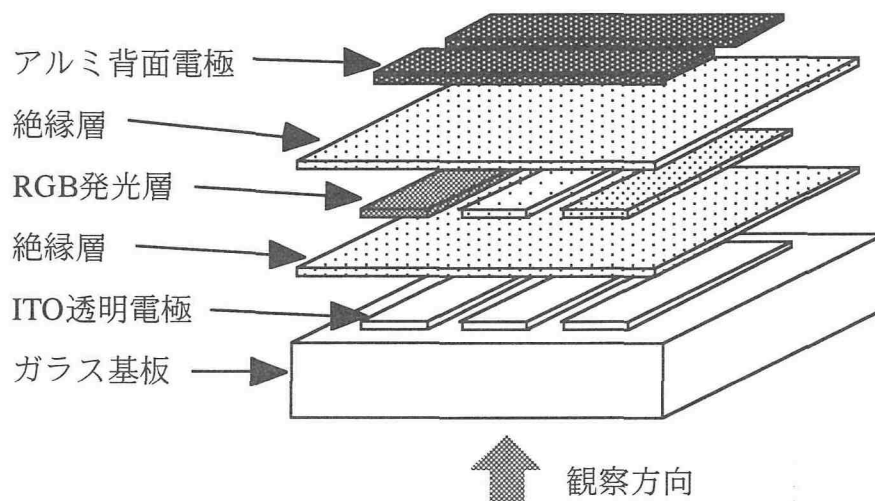
図 1-2-2 EL の分類と特長 [(1-11) 松本正一:「電子ディスプレイ」, オーム社, (1995) p. 115]

## 1-3. カラー EL ディスプレイの最近の進展と課題

現在の EL ディスプレイの研究開発は、フルカラー表示方法と EL 素子構造の 2 つの観点から行われている。フルカラー表示方法には、図 1-3-1 に示すように、大きく分けて R/G/B 発光層によるパターンニング法と積層型白色発光層によるカラーフィルタ法の 2 種類がある。<sup>(1-12)</sup>

RGB 発光層によるパターンニング法には、光の三原色である R (赤色)、G (緑色)、B (青色) の発光材料が必要である。R/G/B 各画素のフィルファクターが等しく、各発光色が TV-CIE 座標値をもつとすると、要求される R/G/B 画素の輝度比は、26.5 : 65.8 : 7.7 となる。<sup>(1-13)</sup> 白色面輝度を 100 または 150  $\text{cd/m}^2$  に設定し、フィルファクターを 0.22 とした場合の必要な R/G/B 各画素の輝度を表 1-3-1 に示す。表 1-3-2 に、発光層の母体材料に硫化物を用いた場合の、R/G/B 各発光色における薄膜 EL 素子の輝度、発光効率、CIE 色度座標の現状を示す。赤色に関しては、すでに実用 EL 材料になっている黄橙色発光の  $\text{ZnS:Mn}$  に  $\text{CdSSe}$  フィルターを組み合わせることにより表示する。<sup>(1-15)</sup> 緑色に関しては、これまで、 $\text{ZnS:Tb}$  系の材料に関して研究が行われ、高輝度・高発光効率が得られている。<sup>(1-17, 18)</sup> さらに、近年は  $\text{ZnS}$  と  $\text{MgS}$  を混晶化させた  $\text{ZnMgS:Mn}$  により Mn の発光を短波長側にシフトさせる研究が活発に行われている。<sup>(1-16), (1-23)</sup> 青色に関しては、フルカラー化の点で最も問題となっているところである。現在、 $\text{SrS:Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$  や  $\text{SrGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$  などのチオガレート系材料、 $\text{SrS:Cu}$ 、そして  $\text{BaAl}_2\text{S}_4\text{:Eu}$  など数多くの材料が研究開発されている。 $\text{SrS:Ce}$  は 1984 年に発表されて以来、<sup>(1-24)</sup> 電子線蒸着法、MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法、ALE (Atomic Layer Epitaxy) 法、スパッタリング法など様々な手法にて作製されている。しかし、 $\text{SrS:Ce}$  の発光色はブロードな青緑色発光であるために、青色フィルタが必要となる。現在では、90 Hz 駆動にて CIE(0.13, 0.15) と 49  $\text{cd/m}^2$  の輝度が得られている。<sup>(1-16)</sup> 1993 年に、青色純度の優れた  $\text{CaGa}_2\text{S}_4\text{:Ce}$  などのチオガレート系材料が報告された。<sup>(1-7)</sup> しかし、結晶構造が 3 元の欠損型構造であるために、組成の制御が難しいという問題を抱えていた。新しい青色 EL 材料として、1997 年にスパッタ法と高温アニール処理の組み合わせにより作製された  $\text{SrS:Cu}$  が報告された。<sup>(1-20)</sup> 60 Hz 駆動にて、輝度 28  $\text{cd/m}^2$ 、発光効

(a) RGB 発光層によるパターンニング法



(b) 積層型発光層によるカラーフィルタ法

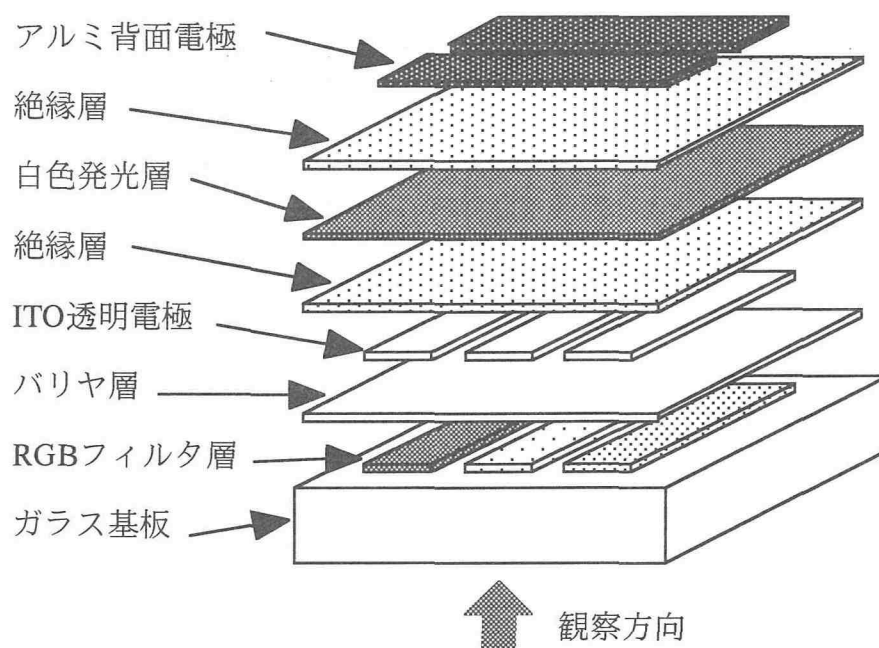


図 1-3-1 EL ディスプレイのフルカラー表示方式。(a) に RGB 発光層によるパターンニング法，(b) に積層型発光層にカラーフィルタを組み合わせたカラーフィルタ法を示す．[(1-12) C. N. King: 1992 SID Seminar Lecture Notes, Boston, Massachusetts, 1992 (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1992) p. M-6/1-6/36]

表 1-3-1 フルカラー EL ディスプレイに必要な R/G/B 画素の輝度．白色発光時の輝度が 100 または 150  $\text{cd/m}^2$  の場合である．[(1-13) R. T. Tuenge: "Electroluminescence" *Proc. 6th Int. Workshop on Electroluminescence, El Paso, Texas, 1992* (University of Texas, El Paso, Texas, 1992) p. 173]

Color	Pixel Luminance ( $\text{cd/m}^2$ ) (areal white = 100 $\text{cd/m}^2$ )	Pixel Luminance ( $\text{cd/m}^2$ ) (areal white = 150 $\text{cd/m}^2$ )
Red	120	181
Green	299	449
Blue	35	53

表 1-3-2 薄膜 EL 材料 (硫化物母体の場合) の現状

材料	発光色	輝度 ( $\text{cd/m}^2$ )	発光効率 ( $\text{lm/W}$ )	CIE(x, y)	駆動周波数 (Hz)	文献
ZnS:Mn	Yellowish orange	300	2~4	(0.50, 0.50)	60	(1-14)
ZnS:Mn/CdSSe filter	Red	20 fL	0.8	(0.65, 0.35)	60	(1-15)
ZnMgS:Mn/filter	Red	270	-	(0.60, 0.40)	90	(1-16)
ZnS:TbOF (SP)	Green	100	~1	(0.32, 0.60)	60	(1-17)
ZnS:TbS (ALE)	Green	70	~1	(0.32, 0.60)	60	(1-18)
ZnMgS:Mn/filter	Green	1037	-	(0.38, 0.62)	90	(1-16)
SrS:Ce,Cl,Ag	Blue green	142	2	(0.26, 0.47)	60	(1-19)
SrS:Ce/filter	Blue	49	-	(0.13, 0.15)	90	(1-16)
SrS:Cu	Blue	28	0.22	(0.15, 0.23)	60	(1-20)
CaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Ce	Blue	10	-	(0.15, 0.19)	60	(1-7)
CaS:Pb	Blue	80	-	(0.14, 0.07)	60	(1-21)
BaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu	Blue	65	-	(0.12, 0.10)	50	(1-22)

率 0.22 lm/W という高い値を示した。しかし、青色純度の点でまだ不十分であるといえる。1999 年、青色純度に優れ、しかも高輝度を示す  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  が報告された。<sup>(1-22)</sup> 50 Hz 駆動にて、輝度 65 cd/m<sup>2</sup>、CIE 色度座標が (0.12, 0.10) という極めて良い値を示した。この材料に関しては、材料自体の化学的な安定性と低発光効率 (0.1 lm/W 程度) が現在問題となっている。<sup>(1-25)</sup> 一方、R/G/B 発光層によるパターンニング法を用いたフルカラーパネルは 1993 年に試作された。<sup>(1-7)</sup> この試作パネルでは、赤色に  $\text{ZnS:Mn/filter}$ 、緑色に  $\text{ZnS:Tb}$ 、青色に  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  が用いられた。また最近、iFire Technology により、赤色と緑色に  $\text{ZnMgS:Mn}$  と R/G カラーフィルター、青色に  $\text{SrS:Ce}$  と B カラーフィルターを組み合わせることによる、フルカラー表示の検討が行われた。<sup>(1-16)</sup> 図 1-3-2 にこの方式による色再現能力を示す。参考として、現在 CRT ディスプレイに使用されている実用蛍光体の CIE 座標値もプロットした。CRT と比較して、すべての色において色純度が劣っていることがわかる。さらに、同社は、新しい青色、緑色材料を用いた試作パネルの報告を行った。<sup>(1-26)</sup> 青色材料には  $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  が用いられている。図 1-3-3 に新しい材料を用いた場合の色再現能力を示す。新しい材料を用いることにより、CRT に匹敵する色再現表示が可能となった。

次に、積層型白色発光層によるカラーフィルタ法について説明する。この構造は、白色発光 EL とパターン化した R/G/B カラーフィルターを組み合わせることによりフルカラー表示を行う。白色発光 EL は 黄橙色発光の  $\text{ZnS:Mn}$  と青緑色発光の  $\text{SrS:Ce}$  を積層させることにより得られる。<sup>(1-27)</sup> この  $\text{ZnS:Mn/SrS:Ce}$  発光層とカラーフィルタを組み合わせ、対角 4.4 インチ 213(x3)x200 の R/G/B マルチカラー薄膜 EL パネルが開発された。<sup>(1-28)</sup> しかし、このカラーフィルターと組み合わせた構造は、光の取り出し効率が低いため、実用化させるためには、より高輝度 (2000 cd/m<sup>2</sup> 程度) な白色発光が必要になると考えられる。

最近、EL 素子の構造を変化することによる研究開発もさかんである。最近のフルカラー EL ディスプレイの進歩は、従来のガラス基板上に各層を成膜する構造 (図1-3-1 参照) ではなく、図 1-3-4 に示すようなセラミック基板上に、厚膜高誘電体絶縁層と薄膜発光層を組み合わせた Hybrid 構造の採用にある。<sup>(1-8, 16, 26, 29, 30)</sup> この構造を用いることにより、薄膜発光層の高温条件下における作製を可能にし、膜質の改善が期待できる。また、従来素子と比較して反対側から光を取り出す構造 (反転型構造) を有している。すなわち、こ



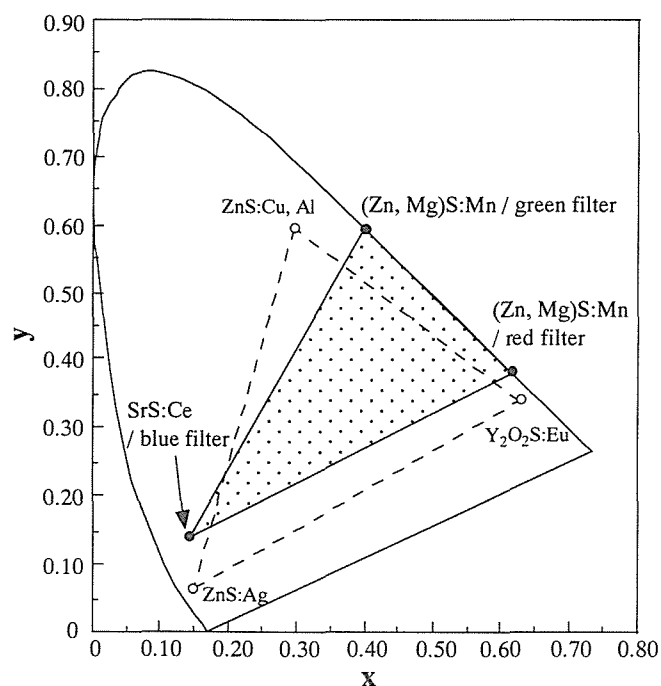


図 1-3-2 iFire Technology による試作パネルの色再現能力．赤色と緑色を ZnMgS:Mn と R/G カラーフィルター，青色を SrS:Ce と B カラーフィルターを組み合わせることにより表示した．点線は CRT の実用蛍光体による色再現能力である．

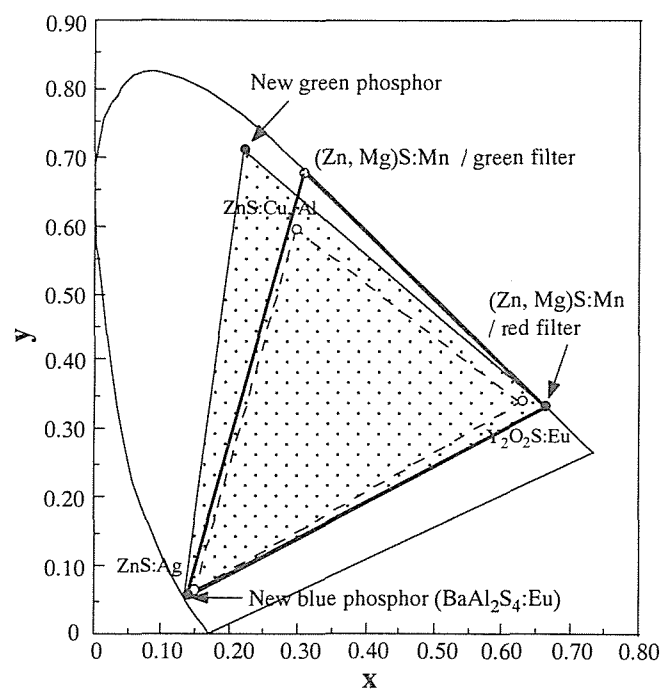


図 1-3-3 iFire Technology による試作パネルの色再現能力．新しい青，緑色材料の開発により，CRT に匹敵する色再現能力を可能とした．

の反転型構造とパターンフィルタ方式を組み合わせることにより、フィルターと発光層の距離が狭くなり、視差による混色をさけることが可能になる。

現在、カナダの iFire Technology が、反転型 Hybrid 構造とパターンフィルタ方式を用いて、高性能なフルカラー EL ディスプレイの開発を精力的に行っている。<sup>(1-16, 26, 29, 30)</sup>

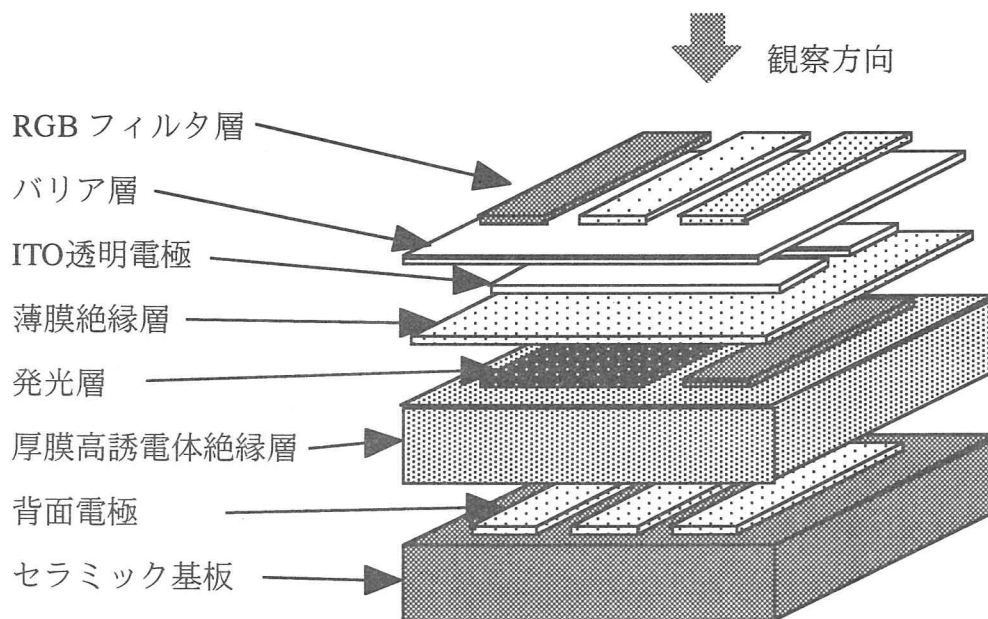


図 1-3-4 反転型ハイブリッド EL 素子構造．セラミック基板上に，厚膜高誘電体絶縁層と薄膜発光層を組み合わせた構造である．[(1-16) D. Seale and X. Wu: *Proc. the 6th Int. Display Workshops, Sendai, Japan, 1999* (Institute of Image Information and Television Engineers, Tokyo, and Society for Information Display, Japan Chapter, Atsugi, 1999) p. 861]

## 1-4. 本論文の概要と構成

本論文では、より高品質なフルカラー EL ディスプレイの実現のために、現在最も問題視されている、青色発光材料に関する基礎的な研究を行った。発光層の母体材料に、2 元材料で、母体の形成に高温熱処理を要しない SrS に着目し、発光中心として  $\text{Ce}^{3+}$  または  $\text{Cu}^+$  を用いた青色発光 EL 材料 ( $\text{SrS}:\text{Ce}$  と  $\text{SrS}:\text{Cu}$ ) を取り上げた。 $\text{SrS}:\text{Ce}$  は、1984 年以来、青色 EL 材料として国内外で精力的に研究開発が行われ、現在  $\text{ZnS}:\text{Mn}$  に次ぐ発光効率が得られているが、未だ実用には至っていない。その原因は、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  自体が持っているポテンシャルを最大限に活かしきれていないからであると考えている。そこで、本研究では、まず、SrS 母体粉末および  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体の作製・評価を行い、SrS および  $\text{SrS}:\text{Ce}$  の材料自体の基礎的な物性を調べた。さらに、その知見を元に  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜 EL 素子の実用化に向けて、更なる輝度、発光効率の向上を目指した。また、発光中心を  $\text{Cu}^+$  にした  $\text{SrS}:\text{Cu}$  薄膜 EL 素子の作製も行い、青色 EL 材料としての可能性を探った。

本論文は、6 つの章により構成されている。以下に、各章ごとの概要を簡単に述べる。

2 章では、本論文において取り上げた 2 種類の EL 素子構造 (二重絶縁薄膜 EL 素子構造と厚膜高誘電体 EL 素子構造) について説明する。また、本論文で着目した、SrS 母体の基本的な物性ならびに局在型の  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心や  $\text{Cu}^+$  発光中心の発光遷移過程についても説明を行う。

3 章では、高輝度・高発光効率を示す  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜 EL 素子ならびに  $\text{SrS}:\text{Cu}$  薄膜 EL 素子を作製するための基礎的な知見を得るために、SrS 粉末、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体および  $\text{SrS}:\text{Cu}$  粉末蛍光体における検討を行う。Sr / S の組成比を変化させた SrS 母体の作製、ならびに SrS 粉末の再焼成を行うことにより、SrS 母体からの紫から赤色までの広い波長領域における発光を観測し、その発光と SrS の結晶性の相関を調べ、さらにその発光起源について考察する。また、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体における、SrS 格子中への  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の活性化条件を調べる。系統的な実験により、SrS 格子中に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心を多く付活させるには、SrS 母体中の Sr 欠陥の量を多くすることが重要であることを見出した。さらに、イオン半径が大きいアルカリ金属 (Rb) を添加することにより、青色の色純度に優れ、かつ高発光

効率を示す SrS:Ce の作製が可能であることを明らかにした。一方、SrS:Cu 粉末蛍光体に関しては、青色を呈する八面体対称性の Cu<sup>+</sup> 発光中心の生成について考察する。

4 章では、SrS:Ce 薄膜 EL 素子の高輝度・高発光効率化を目指す。大きく分けて、SrS:Ce 発光層の高品質化と、厚膜高誘電体層と薄膜発光層を組み合わせた EL 素子構造の検討を行う。前者では、3 章で得られた知見を元にして、硫黄供給方法や成長基板温度などの成膜条件の最適化、またアルカリ金属を添加することにより、SrS:Ce 薄膜 EL 素子の高輝度化・高発光効率化を目指す。その結果、H<sub>2</sub>S ガスによる安定な硫黄供給、硫黄過剰な成膜雰囲気による薄膜中への Ce<sup>3+</sup> 発光中心の取り込み促進、ならびに Rb 添加による青色の色純度の改善と EL 動作の安定性を見い出した。一方、後者では、熱分解した H<sub>2</sub>S ガスを供給することにより、BaTiO<sub>3</sub> 高誘電体層の還元劣化を抑制し、高輝度、高発光効率化に成功した。

5 章では、SrS:Cu 薄膜 EL 素子について検討を行う。SrS:Cu 発光層の作製を、電子線蒸着法と原料交互供給型ホットウォール蒸着法の 2 つの蒸着方法にて試みる。また、青色の色純度に優れた EL 素子を得るための適切な成膜方法および条件について考察を行う。

6 章では、本研究の総括を行う。

また、付録として、3 つの章を設けた。そこでは、本論文の参考となる、粉末蛍光体の作製方法および評価方法、薄膜 EL 素子の動作機構ならびに評価方法、さらにハロゲン元素の添加による SrS:Ce 粉末蛍光体の結晶性および発光特性の改善について論じる。

## 参考文献

- (1-1) 谷千束:「ディスプレイ先端技術」、共立出版、(1998) p.32.
- (1-2) H. Kobayashi: Proc. SPIE **1910** (1993) 15.
- (1-3) A. Vecht et al.: Brit. J. Appl. Phys. **1** (1968) 134.
- (1-4) D. Kahng: Appl. Phys. Lett. **13** (1968) 210.
- (1-5) 猪口敏夫、鈴木忠二: 日経エレクトロニクス、(1974) p. 84.
- (1-6) J. Haaranen, R. Tornqvist, J. Koponen, T. Pitkanen, M. Surma-aho, W. Barrow and C. Laakso: *1992 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1992* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1992) p. 348.
- (1-7) W. A. Barrow, R. C. Coover, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. Wentross and J. Kane: *1993 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Seattle, Washington, 1993* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1993) p. 761.
- (1-8) X. Wu, P. Bailey, K. Foo and J. A. R. Stiles: *1994 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., San Jose, CA, 1994* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1994) p. 558.
- (1-9) 日刊工業新聞、2001 年 10 月 2 日.
- (1-10) T. Inoue, M. Katayama, M. Harada, N. Ito and T. Hattori: *Proc. 5th Int. Display Workshops, Kobe, Japan, 1998* (Institute of Image Information and Television Engineers, Tokyo, and Society for Information Display, Japan Chapter, Tokyo, 1998) p. 605.
- (1-11) 松本正一:「電子ディスプレイ」、オーム社、(1995) p. 115.
- (1-12) C. N. King: *1992 SID Seminar Lecture Notes, Boston, Massachusetts, 1992* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1992) p. M-6/1-6/36.
- (1-13) R. T. Tuenge: "Electroluminescence" *Proc. 6th Int. Workshop on Electroluminescence, El Paso, Texas, 1992* (University of Texas, El Paso, Texas, 1992) p. 173.
- (1-14) M. Takeda, Y. Kanatani, H. Kishishita and H. Ueda: Proc. SPIE **386** Advances in Display Technology III (1983) p. 34.

- (1-15) R. T. Tuenge and J. Kane: *1991 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Anaheim, CA, 1991* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1991) p. 279.
- (1-16) D. Seale and X. Wu: *Proc. 6th Int. Display Workshops, Sendai, Japan, 1999* (Institute of Image Information and Television Engineers, Tokyo, and Society for Information Display, Japan Chapter, Atsugi, 1999) p. 861.
- (1-17) H. Ohnishi and F. Mohri: *1992 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1992* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1992) p. 363.
- (1-18) G. Harkonen, K. Harkonen and R. Tornqvist: *1990 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Las Vegas, Nevada, 1990* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1990) p. 232.
- (1-19) K. O. Velthaus, B. Huttl, U. Troppenz, R. Herrman and R. H. Mauch: *1997 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1997* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 411.
- (1-20) S. S. Sun, E. Dickey, J. Kane and P. N. Yocom: *1997 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1997* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 301.
- (1-21) S. J. Yun, Y. S. Kim, J.-S. Kang, S.-H. K. Park, K. Cho and D.-S. Ma: *1999 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., San Jose, CA, 1999* (Society for Information Display, San Jose, CA, 1999) p. 1142.
- (1-22) N. Miura, M. Kawanishi, H. Matsumoto and R. Nakano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L1291.
- (1-23) A. Mikami: *1997 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1997* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 851.
- (1-24) W. A. Barrow, R. E. Coover and C. N. King: *1984 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., San Francisco, CA, 1984* p. 249.
- (1-25) 川西光宏、三浦登、松本皓永、中野鎌太郎: 信学技報 **100** (2001) 95.

- (1-26) X. Wu: *Proc. 21st Int. Display Research Conference and 8th Int. Display Workshops, Nagoya, Japan, 2001* (Institute of Image Information and Television Engineers, Tokyo, and Society for Information Display, San Jose CA, 2001) p. 1055.
- (1-27) S. Tanaka, Y. Mikami, H. Deguchi and H. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **25** (1986) L225.
- (1-28) T. Nire, A. Matsuno, F. Wada, K. Fuchiwaki and A. Miyakoshi: *1992 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1992* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1992) p. 352.
- (1-29) X. Wu: *Proc. 8th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Berlin, 1996* (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996) p. 285.
- (1-30) X. Wu: *Proc. 10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, 2000* p. 3.

## 2 章 EL 素子の構造と材料

### 2-1. 交流 EL 素子の構造

ここでは、現在注目されている 2 種類の交流型 EL (Electroluminescence) 素子構造について示す。2 種類の交流型 EL 素子構造とは、ガラス基板を用いた二重絶縁層構造を有する薄膜 EL 素子 (二重絶縁薄膜 EL 素子) とセラミック基板上に厚膜高誘電体層と薄膜発光層を堆積させた厚膜高誘電体 EL 素子である。

#### 2-1-1. 二重絶縁薄膜 EL 素子

薄膜型交流動作の EL ディスプレイは、発光層を 2 枚の絶縁層でサンドイッチ状に挟んだ二重絶縁層構造が考案されてから、<sup>(2-1)</sup> この構造による研究開発ならびに企業化が進められている。図 2-1-1 に一般的な二重絶縁層構造を有する薄膜型交流 EL 素子の構造を示す。ガラス基板の上に ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極、第一絶縁層、発光層、第二絶縁層、背面金属電極を積層した二重絶縁構造である。発光層と絶縁層の膜厚はそれぞれ  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 、 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$  程度であり、全膜厚としても  $1.5 \mu\text{m}$  程度である。このような二重絶縁構造を採用することにより、素子の絶縁破壊を防ぎ、かつ、発光層に対して  $10^6 \text{ V/cm}^2$  以上の高電圧を安定に印加することが可能になる。さらに、緻密な絶縁膜により、発光層を外部雰囲気 (湿気や不純物) から遮断して、劣化を防ぐ効果もある。また、背面金属電極を ITO 透明電極にすることにより、素子の背後が見えるような透明 EL 素子の作製も可能となる。<sup>(2-2)</sup> 絶縁層の材料としては、素子全体の絶縁破壊を防ぐために、高い絶縁破壊電界  $E_{\text{BD}}$  を有する  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  などや、これらの積層膜、または混合膜が用いられる。表 2-1-1 に薄膜化した場合の主要な絶縁層材料の誘電特性を示す。<sup>(2-3)</sup> 表 2-1-1 の  $\epsilon_r$  は比誘電率、 $E_{\text{BD}}$  は絶縁破壊電界である。また、SHB は Self-healing breakdown mode : 自己修復モード、PB は Propagating breakdown mode : 伝播モードである。



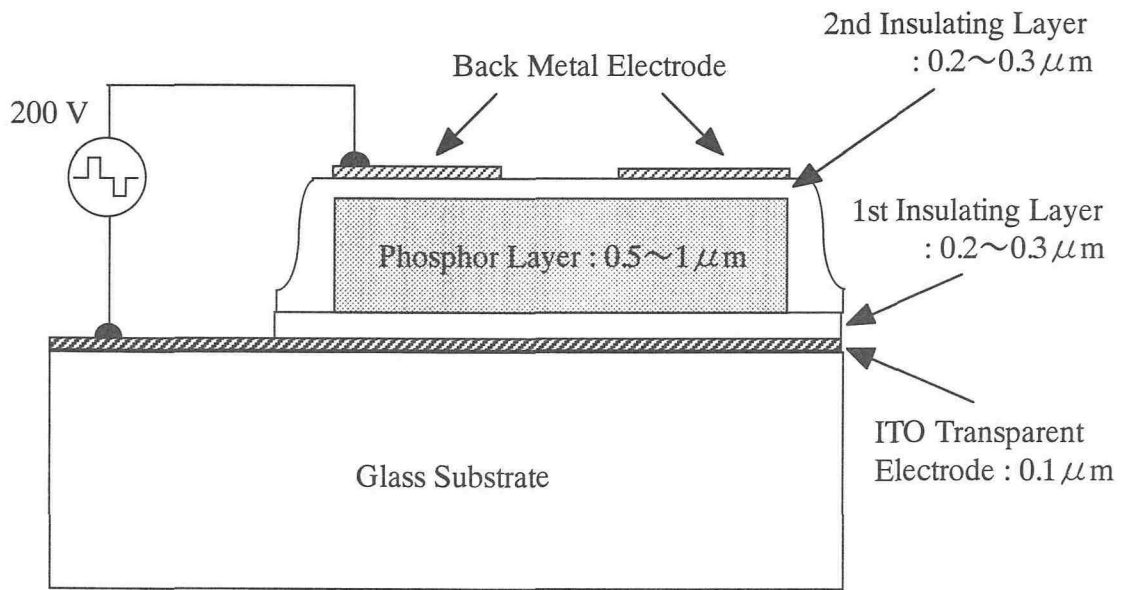


図 2-1-1 ガラス基板を用いた二重絶縁薄膜 EL 素子構造

表 2-1-1 薄膜化した場合の主要な絶縁層材料の誘電特性． $\epsilon_r$  は比誘電率， $E_{BD}$  は絶縁破壊電界である．SHB は Self-healing breakdown mode : 自己修復モード，PB は Propagating breakdown mode : 伝播モードである．

[(2-3) Y. A. Ono: "Electroluminescent Display", World Scientific (1995) p. 65]

Material	Deposition method	$\epsilon_r$	$E_{BD}$ ( $10^8$ V/m)	$\epsilon_0 \epsilon_r E_{BD}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Breakdown mode
SiO <sub>2</sub>	Sputtering	4	6	2	SHB
SiON	Sputtering	6	7	4	SHB
SiON	PCVD	6	7	4	SHB
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sputtering	8	5	3.5	SHB
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ALE	8	8	6	SHB
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Sputtering	8	6-8	4-6	SHB
SiAlON	Sputtering	8	8-9	5-6	SHB
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EBE	12	3-5	3-5	SHB
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sputtering	12	3-5	3-5	SHB
BaTiO <sub>3</sub>	Sputtering	14	3.3	4	SHB
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EBE	15	2-4	3-5	SHB
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	ALE	20	7	12	SHB
BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Sputtering	22	3.5	7	SHB
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sputtering	23-25	1.5-3	3-7	SHB
PbNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Sputtering	41	1.5	5	SHB
TiO <sub>2</sub>	ALE	60	0.2	1	PB
Sr(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	Sputtering	100	3	26	PB
SrTiO <sub>3</sub>	Sputtering	140	1.5-2	19-25	PB
PbTiO <sub>3</sub>	Sputtering	150	0.5	7	PB

本研究では、第一および第二絶縁層として  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  を積層した ATO (Aluminum Titanium Oxide) 膜を用いた。

## 2-1-2. 厚膜高誘電体 EL 素子 (Hybrid EL 素子)

厚膜高誘電体 EL 素子 (Hybrid EL 素子) は、セラミック基板上に、厚膜高誘電体層と薄膜発光層を堆積させた反転構造型 EL 素子のことである。その素子構造を図 2-1-2 に示す。この素子構造は、ガラス基板を用いた EL 素子 (図 2-1-1) にはできなかった高温プロセス (高基板温度、高温アニール処理など) を可能とし、発光層の結晶性の改善ならびに EL 特性の向上が期待できる。

EL 素子は、絶縁層容量  $C_i$  と発光層容量  $C_p$  が直列に接続されていることより、素子全体の容量  $C_{\text{EL}}$  は、

$$C_{\text{EL}} = \frac{C_i C_p}{C_i + C_p} \quad (2-1-1)$$

となる。外部印加電圧は、これらの容量 ( $C_i$  と  $C_p$ ) で分割されてそれぞれの層にかかることになるので、発光層にかかる電圧の割合を増やし、発光開始電圧 (しきい電圧:  $V_{\text{th}}$ ) を低減させるためには、できるだけ比誘電率  $\epsilon_r$  の高い材料を用いることが望ましい。また、比誘電率  $\epsilon_r$  の高い材料を用いることより、輝度増加の要因となる移動電荷量の増加を引き起こす。表 2-1-2 に主要な絶縁層材料の比誘電率を示す。<sup>(2-4)</sup> 本研究では、厚膜高誘電体層として  $\text{BaTiO}_3$  を採用した。

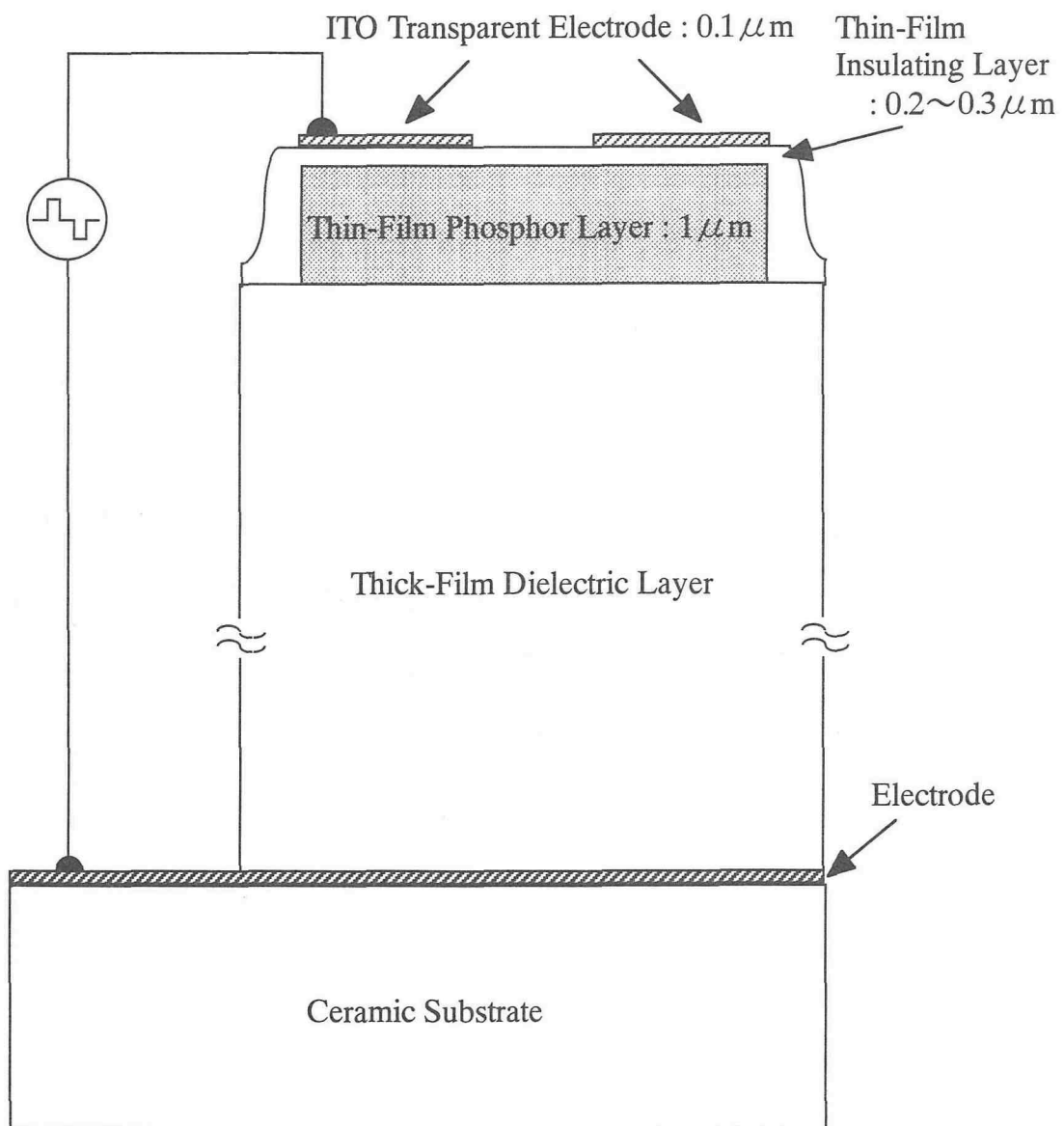


図 2-1-2 厚膜高誘電体 EL (Hybrid EL) 素子構造．セラミック基板上に厚膜高誘電体層と薄膜発光層を組み合わせた構造である．

表 2-1-2 主要な絶縁材料の比誘電率.

[(2-4) 権田俊一:「薄膜作製応用ハンドブック」, エヌ・ティー・エス (1995)  
p. 928]

Material	$\epsilon_r$
$\text{SiO}_2$	3.8
$\text{Si}_3\text{N}_4$	7
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	28
$\text{Y}_2\text{O}_3$	16
$\text{SrTiO}_3$	240
$\text{BaTiO}_3$	1400
$\text{PbTiO}_3$	100
$\text{PbZrO}_3$	100
$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$	3000~15000
$(\text{Pb}, \text{Zr})\text{TiO}_3$	200~700
$\text{BaMgF}_4$	10

## 2-2. 発光層材料

EL 発光は電界により加速された高エネルギーを持つ電子 (ホットエレクトロン) による発光中心の衝突励起により生ずることより、発光層材料として次のようなことが要求される。<sup>(2-5)</sup>

- (a)  $10^6$  V/cm 程度の電界を印加できる半絶縁性の半導体であること。
- (b) 電界によるイオン化のため、通常の半導体光デバイス (電流励起型) のような電子-正孔対の再結合による発光の利用は期待できない。このため、多くの蛍光体で発光中心として用いられている遷移金属イオンあるいは希土類イオン (局在型発光中心) の内殻電子の遷移による発光を利用する必要がある。また、発光中心の添加のため母体材料の陽イオン (カチオン) の種類を考慮する必要がある。
- (c)  $10^6$  V/cm 程度の電界による界面準位、バルクトラップからのキャリアの発生・注入を利用するため、少数キャリアの注入は必要ではない。すなわち、通常の発光ダイオードやレーザーダイオード用の半導体材料で課題となる電気伝導型の制御や p-n 接合の作製は必要ではない。したがって、EL 素子は、多数キャリアデバイスと考えることができる。
- (d) EL 発光層には多結晶薄膜を使用し、単結晶である必要はない。これは p-n 接合の形成や、電子-正孔対の再結合による発光を利用しないことによる。多結晶薄膜を使用するため、素子面積について本質的な制限はなく、大型 (大面積) のディスプレイパネルの製作が可能になる。

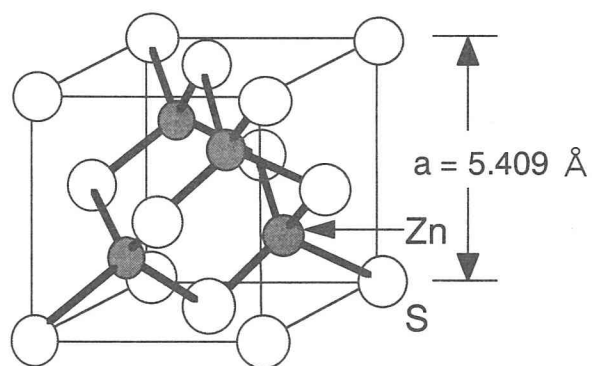
### 2-2-1. 母体材料

先述の (a)~(d) を満たす母体材料として、IIb-VIb 族化合物である ZnS が長年用いられてきた。現在、生産段階にあるのは ZnS を母体材料とした発光層 (ZnS:Mn) のみである。その後、IIa-IVb 族化合物の CaS や SrS などが注目され、また、最近になってチオガレート系化合物  $\text{MGa}_2\text{S}_4$  [M : Ca, Sr] やチオアルミネート系化合物  $\text{BaAl}_2\text{S}_4$  が注目を浴びている。これらの母体材料の物理的な性質を表 2-2-1 にまとめる。<sup>(2-6~8)</sup> いずれも、発光中心の励起に必要なエネルギーとして十分な 3 eV の後半から 4.4 eV のバンドギャップを有する

表 2-2-1 母体材料の物理的性質<sup>(2-6~8)</sup>

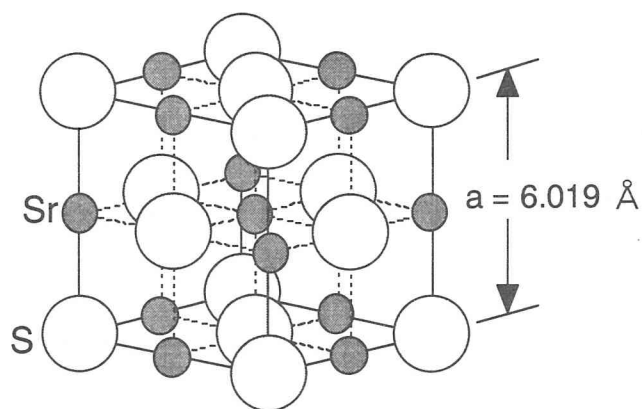
	ZnS	CaS	SrS	CaGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	BaAl <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Crystal Structure	zincblende	rock-salt	rock-salt	orthorhombic	orthorhombic	cubic
Lattice constant (Å)	5.409	5.697	6.019	a = 20.09 b = 20.09 c = 12.11	a = 20.84 b = 20.49 c = 12.21	10.248
Ionicity	0.623	≥ 0.785	≥ 0.785	-	-	-
Ionic radius of cation (Å)	0.74 (Zn <sup>2+</sup> )	1.00 (Ca <sup>2+</sup> )	1.18 (Sr <sup>2+</sup> )	1.00 (Ca <sup>2+</sup> )	1.18 (Sr <sup>2+</sup> )	1.35 (Ba <sup>2+</sup> )
Bandgap (eV)	3.83	4.41	4.3	4.2	4.4	3.98
Dielectric constant	8.32	9.3	9.4	15	14	-

ZnS



Zinc blende

SrS



Rocksalt

図 2-2-1 ZnS と SrS の結晶構造

半絶縁性の半導体である。

本論文において取り上げる SrS や CaS などの IIa-VIb 族化合物 (アルカリ土類カルコゲナイド) 結晶は、典型的なイオン結晶であるアルカリハライド結晶と、共有結合性の強い IIb-VIb 族化合物結晶との中間の性質を有し、古くからレナード蛍光体と総称される蛍光体の母体として知られ、その蛍光特性や赤外輝尽効果なども盛んに研究された。しかし、加水分解性で、かつ高融点を有するために良質な単結晶の作製が困難であり、材料の基礎的な物性が未知であることを理由に、その後の研究は衰退していった。しかしながら、陰極線蛍光体 (CL : Cathodoluminescence) として優れた発光効率、電流-電圧特性が得られたことより改めて注目された。<sup>(2-9)</sup> また、DC 粉末 EL 蛍光体の母体材料としても優れた特性を示すことが報告された。<sup>(2-10)</sup> さらに、高圧 Xe ランプを熱源に用いたアークイメージ炉により良質な単結晶が得られるようになり、<sup>(2-11)</sup> IIa-VIb 族化合物の基礎物性が解明されるようになった。

SrS の基礎的な物性を ZnS と比較しながら説明を行う。図 2-2-1 に ZnS と SrS の結晶構造を示す。ZnS のイオン結合性は 0.623 であり、共有結合性が強いために zincblende (閃亜鉛鉱型) 構造に属する。これに対して、SrS はイオン結合性が  $\geq 0.785$  と大きく、イオン結合性が支配的であるために rock-salt (岩塩型) 構造に属する。配位数は、ZnS が 4、SrS が 6 である。

図 2-2-2 に ZnS のバンド構造を示す。<sup>(2-12)</sup> ZnS のエネルギーバンドは次のように構成されている。Zn の電子配置は  $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2$  である。そして、このうち  $(4s)^2$  の 2 個の電子のみが ZnS 結晶を作るのに寄与する。硫黄 S は  $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^4$  の電子配置を持ち  $(3s)^2(3p)^4$  の 6 個の電子が結晶を作るのに寄与すると同時に、バンド構造の性質を決定する。即ち、ZnS は zincblende 構造を有しているが、その結合には  $sp^3$  混成軌道が寄与している。この  $sp^3$  混成軌道をつくるに際して、Zn からは  $(4s)^2$  電子が寄与し、硫黄 S からは  $(3s)^2(3p)^4$  電子が寄与する。このため伝導帯の底は Zn の 4s 軌道からつくられ s-like である。一方、価電子帯の頂上は S の 3p 軌道の性質が強く残っており p-like である。ZnS は伝導帯の底ならびに価電子帯の頂上は、いずれも  $\Gamma$  点に位置するので、直接遷移型のバンド構造を有する。

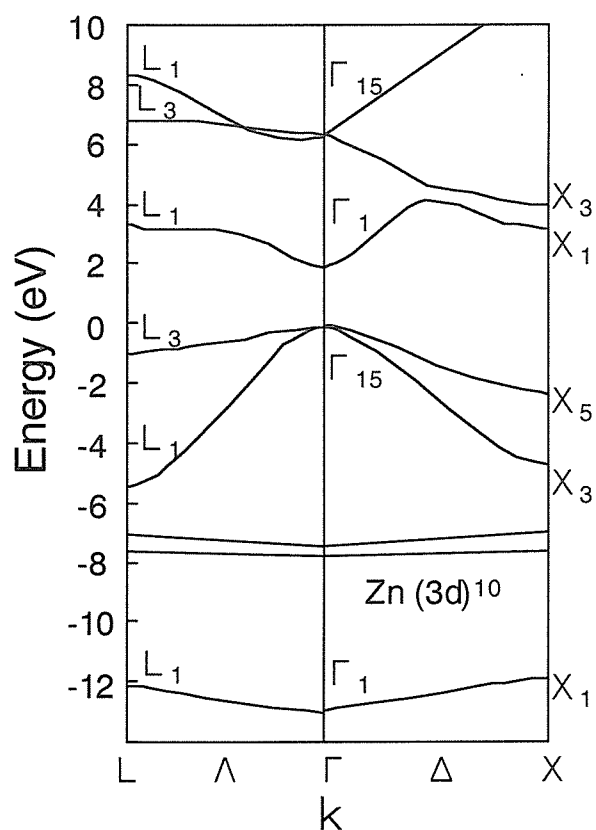
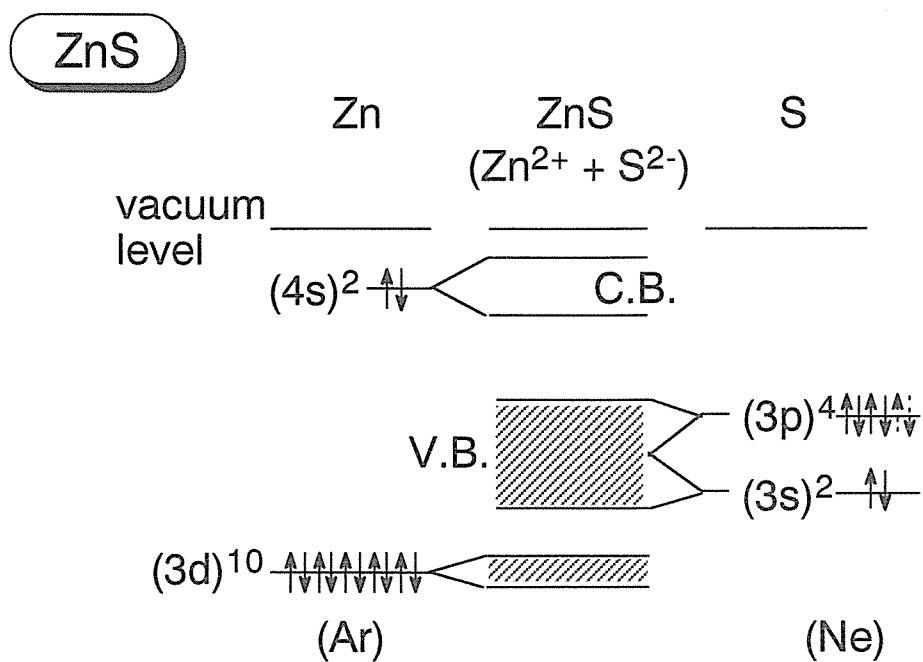


図 2-2-2 ZnS のバンド構造.

[(2-12) J. E. Bernard and A. Zunger: Phys. Rev. B **36** (1987) 3199]



# SrS

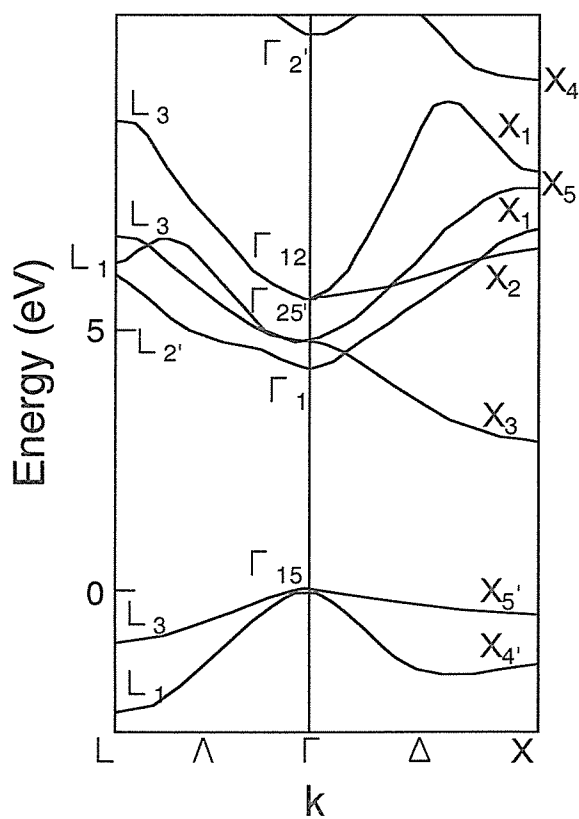
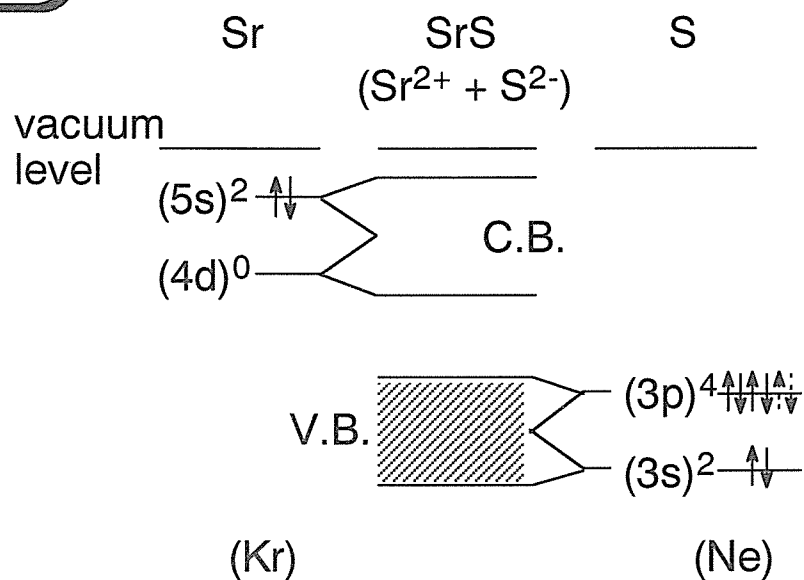


図 2-2-3 SrS のバンド構造.

[(2-13) A. Hasegawa and A. Yanase: J. Phys. C: Solid State Physics **13** (1980) 1995]

図 2-2-3 に SrS のバンド構造を示す。<sup>(2-13)</sup> SrS のエネルギーバンドは次のように構成されている。Sr は  $[\text{Kr}](4d)^0(5s)^2$  の電子配置を持つ。Zn との違いは Sr は 4d 電子を持たないことである。Sr は  $(5s)^2$  の 2 個の電子を放出して  $\text{Sr}^{2+}$  イオンとなる。S は  $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^4$  電子配置を持ち、Sr から 2 個の電子を受け取り  $\text{S}^{2-}$  となり  $\text{Sr}^{2+}$  イオンと結合して結晶を作る。このため、SrS は rock-salt 構造を有している。伝導帯の底は Sr の空の 4d 軌道から作られ d-like である。価電子帯は ZnS の場合と同様に S の 3p 電子で特徴づけられ p-like である。SrS は、伝導帯の底が X 点に位置し、価電子帯の頂上は  $\Gamma$  点に位置し、間接遷移型のバンド構造を有する。

## 2-2-2. 発光中心

発光中心は、遷移金属の  $\text{Mn}^{2+}$  イオン、 $\text{Ce}^{3+}$  や  $\text{Eu}^{2+}$  などの希土類イオン、そして  $\text{Cu}^+$  や  $\text{Ag}^+$  のような貴金属イオンが用いられている。表 2-2-2 に母体材料の構成元素と発光中心のイオン半径を示す。<sup>(2-14)</sup> 発光中心は、母体材料の陽イオンのサイトに付活されるので、イオン半径は近い方が好ましい。図 2-2-4 に代表的な EL 材料における発光中心の電子配置と電子遷移、ならびに EL スペクトルを示す。<sup>(2-15~18)</sup>

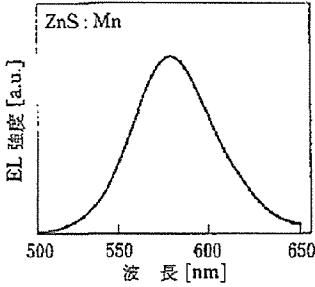
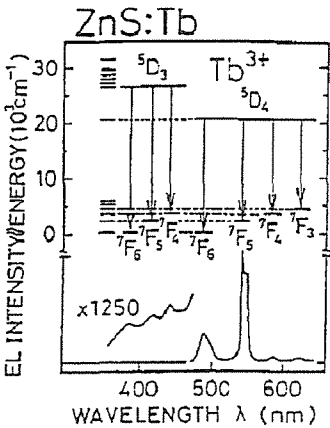
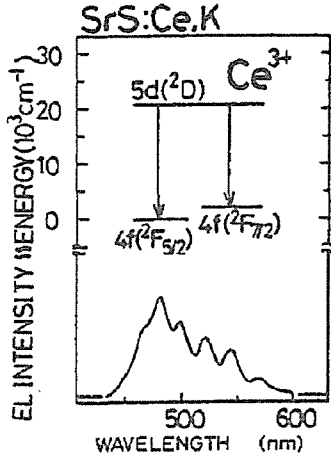
### 2-2-2-1. $\text{Mn}^{2+}$ 発光中心

Mn (原子番号 25) は、遷移金属元素に属し、 $[\text{Ar}](3d)^5(4s)^2$  の電子配置を有する。 $\text{Mn}^{2+}$  になると、 $(4s)^2$  の 2 個の電子がとれる。 $\text{Mn}^{2+}$  による発光は  $(3d)^5$  不完全殻内の電子遷移 (d-d 遷移) により生ずる。 $\text{Mn}^{2+}$  の 3d 軌道は最外殻であるので、周りを取り囲む陰イオンの影響を受け、エネルギー準位の位置や広がり、および準位間の遷移確率が自由イオンの時と比べて大きく変化する。ZnS 結晶中の  $\text{Mn}^{2+}$  は、周りの陰イオン ( $\text{S}^{2-}$ ) が四面体対称 (4 配位) に配置し、結晶場の影響を受ける。図 2-2-5 に 3d 軌道の四面体対称 (4 配位) の場合における結晶場によるエネルギー準位の分裂 (a) と、 $\text{Mn}^{2+}$  が ZnS 結晶中に活性化された場合の発光スペクトル (b) を示す。<sup>(2-15)</sup>  $\text{Mn}^{2+}$  は、この分裂した 2 つの準位間 ( $T_2$  と E) の電子遷移により発光が生ずる。d-d 遷移による発光は、パリティ禁制の遷移である。それにも関わらず発光が生ずるのは、3d 軌道が結晶場の影響を受けているからである。発光寿命は

表 2-2-2 母体構成元素と発光中心のイオン半径.

[(2-14) R. D. Shannon: Acta Cryst. **A32** (1976) 751]

Ionic radius of host ( $\text{\AA}$ )	$\text{Zn}^{2+}$ (0.74)	$\text{Ca}^{2+}$ (1.00) $\text{Sr}^{2+}$ (1.18) $\text{Ba}^{2+}$ (1.35)	$\text{S}^{2-}$ (1.84)
Ionic radius of luminescent center ( $\text{\AA}$ )	$\text{Mn}^{2+}$ (0.83) $\text{Tb}^{3+}$ (0.92)	$\text{Ce}^{3+}$ (1.01) $\text{Cu}^{+}$ (0.77) $\text{Eu}^{2+}$ (1.17)	

Luminescent center	$\text{Mn}^{2+} : [\text{Ar}](3d)^5$	$\text{Tb}^{3+} : [\text{Xe}](4f)^8$	$\text{Ce}^{3+} : [\text{Xe}](4f)^1$
Luminescent transition	d-d (forbidden)	f-f (forbidden)	f-d (allowed)
EL spectrum			

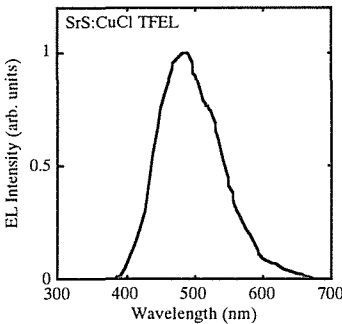
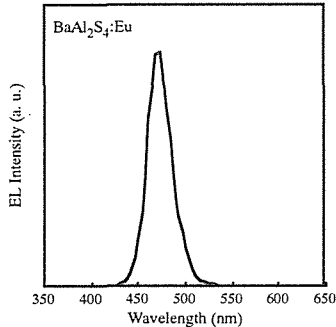
$\text{Cu}^+ : [\text{Ar}](3d)^{10}$	$\text{Eu}^{2+} : [\text{Xe}](4f)^7$
s-d (forbidden)	f-d (allowed)
	

図 2-2-4 代表的な EL 材料における発光中心の電子配置と電子遷移，および EL スペクトル (2-15~18)

長く、数百  $\mu\text{s}$  ～数 ms 程度である。ZnS:Mn<sup>2+</sup> における Mn<sup>2+</sup> の発光色は、580 nm にピーク波長を有するブロードな黄橙色であるが、母体結晶を変化させることにより変化する。例えば、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>S:Mn において、x 組成を増加させることにより、黄橙色から緑黄色発光へと変化することが知られている。<sup>(2-19)</sup>

### 2-2-2-2. Ce<sup>3+</sup> 発光中心

Ce は希土類元素に属し、その電子配置は [Xe](4f)<sup>1</sup>(5d)<sup>1</sup>(6s)<sup>2</sup> である。Ce<sup>3+</sup> は、(5d)<sup>1</sup>(6s)<sup>2</sup> の 3 個の電子がとれる。Ce<sup>3+</sup> の発光は、4f 軌道の電子による (5d) 励起状態から (4f) 基底状態への f-d 遷移により生ずる。5d 励起準位は最外殻に位置しているので、Mn<sup>2+</sup> の 3d 軌道と同様に、周りの結晶場の影響を受ける。SrS 結晶中の Ce<sup>3+</sup> は、周りの陰イオン (S<sup>2-</sup>) が八面体対称 (6 配位) の位置に存在し、結晶場の影響を受ける。図 2-2-6 に八面体対称 (6 配位) の場合のエネルギー準位 (a) と、Ce<sup>3+</sup> が SrS 結晶中に活性化された場合の発光スペクトル (b) を示す。<sup>(2-20)</sup> 4f 基底準位は、外殻の (5s)<sup>2</sup>(5p)<sup>6</sup> により遮へいされ、結晶場の影響をあまり受けず、スピン-軌道相互作用により <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> と <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> に分裂する。SrS:Ce<sup>3+</sup> 中の Ce<sup>3+</sup> は、5d 励起準位 (<sup>2</sup>T<sub>2g</sub>) から 4f 基底準位の <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> と <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> への 2 つの遷移による発光が生ずる。Ce<sup>3+</sup> の発光色は、母体の結晶場の影響を受けて変化し、CaS と混晶化した Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>S:Ce において、x 組成を増加させることにより、緑黄色から青緑色発光へと変化する。<sup>(2-9)</sup> Ce<sup>3+</sup> の発光は、f-d のパリティ許容遷移であるために発光寿命は短く、数 ns ～ 数十 ns 程度である。SrS 中に少量活性化された Ce<sup>3+</sup> の発光寿命は 27 ns であると報告されている。<sup>(2-21)</sup>

### 2-2-2-3. Cu<sup>+</sup> 発光中心

Cu は貴金属元素に属し、電子配置は [Ar](3d)<sup>10</sup>(4s)<sup>1</sup> である。Cu<sup>+</sup> は、(4s)<sup>1</sup> 軌道の電子が 1 個とれる。Cu<sup>+</sup> の発光は、(3d)<sup>10</sup> 軌道の電子による (3d)<sup>9</sup>(4s)<sup>1</sup> 励起状態から (3d)<sup>10</sup> 基底状態への s-d 遷移により生ずる。(3d)<sup>9</sup>(4s)<sup>1</sup> 励起準位は最外殻であるので、周りの結晶場の影響を受ける。図 2-2-7 に八面体対称 (6 配位) の場合の Cu<sup>+</sup> のエネルギー準位 (a) と、Cu<sup>+</sup> が SrS 結晶中に活性化された場合の室温条件下における発光スペクトル (b) を示す。<sup>(2-22)</sup> SrS:Cu<sup>+</sup> は、Cu<sup>+</sup> の 3d<sup>9</sup>4s (<sup>3</sup>E<sub>g</sub>) 励起準位から 3d<sup>10</sup> (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>) 基底準位の遷移に起因する 480 nm を

Mn<sup>2+</sup> center

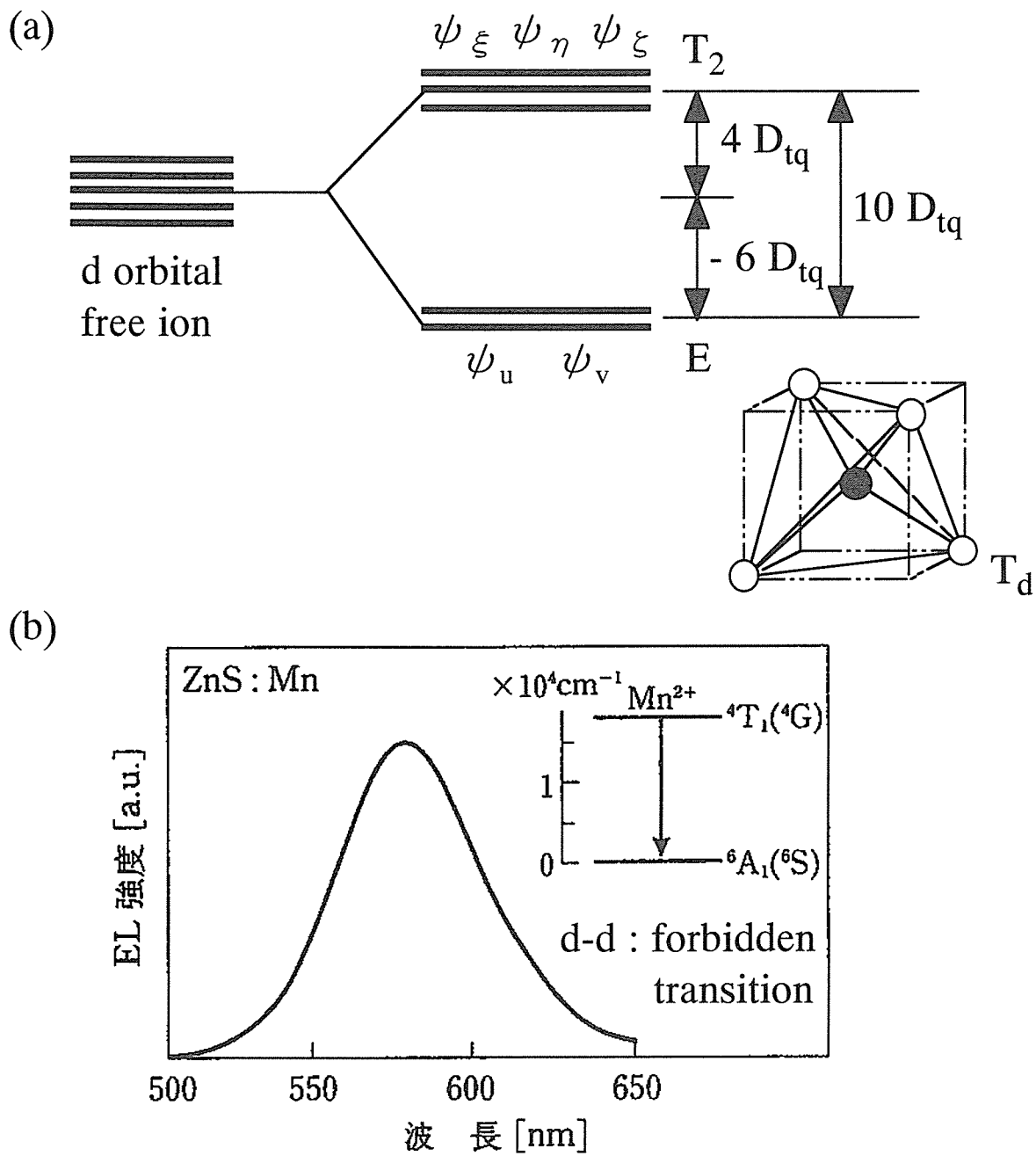


図 2-2-5 (a) 四面体対称の場合における Mn<sup>2+</sup> 発光中心の結晶場によるエネルギー分裂と  
 (b) Mn<sup>2+</sup> が ZnS 結晶中に活性化された場合の発光スペクトル。  
 [(2-15) 小林洋志:「発光の物理」, 朝倉書店 (2000) p. 49]

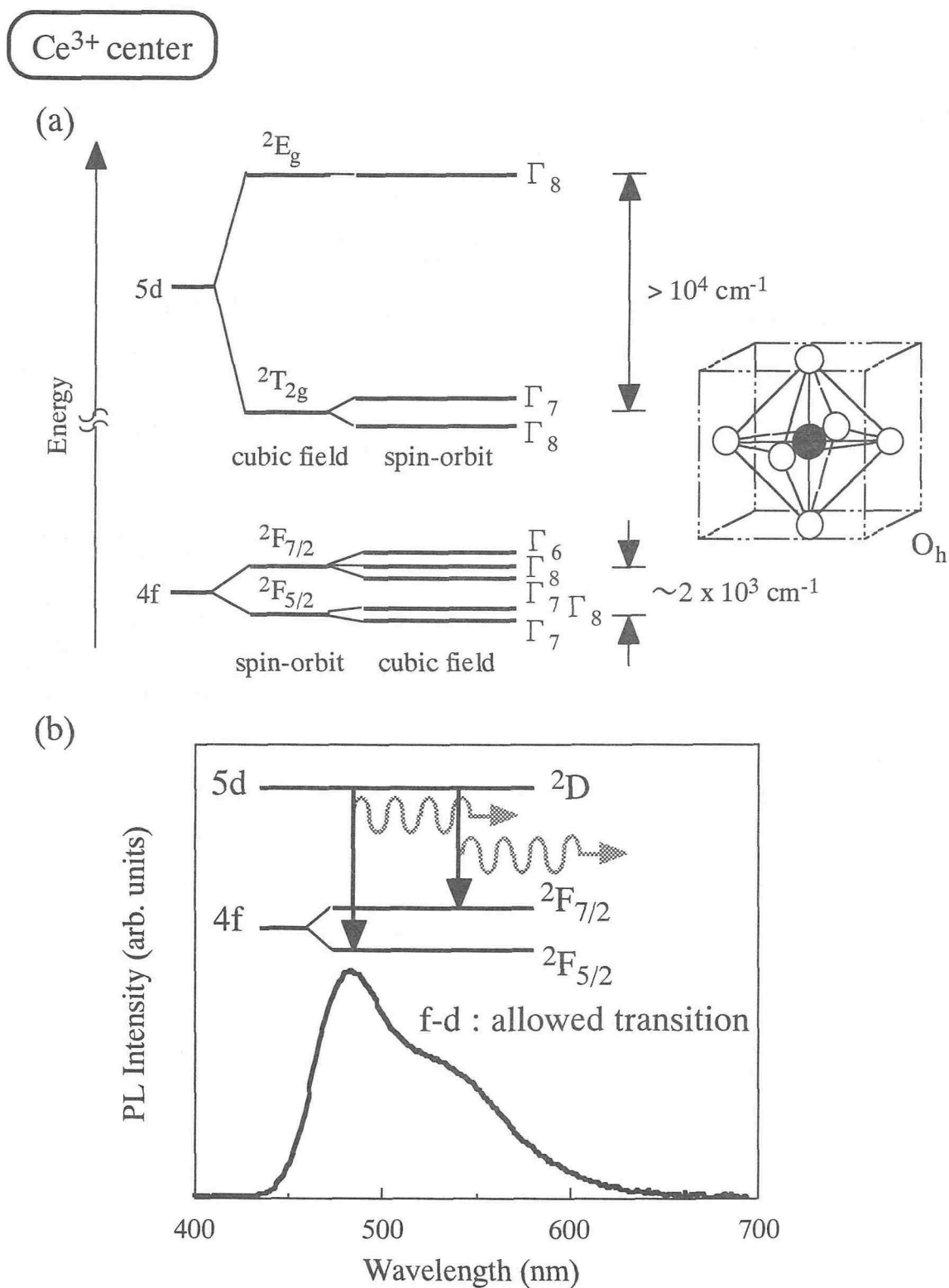
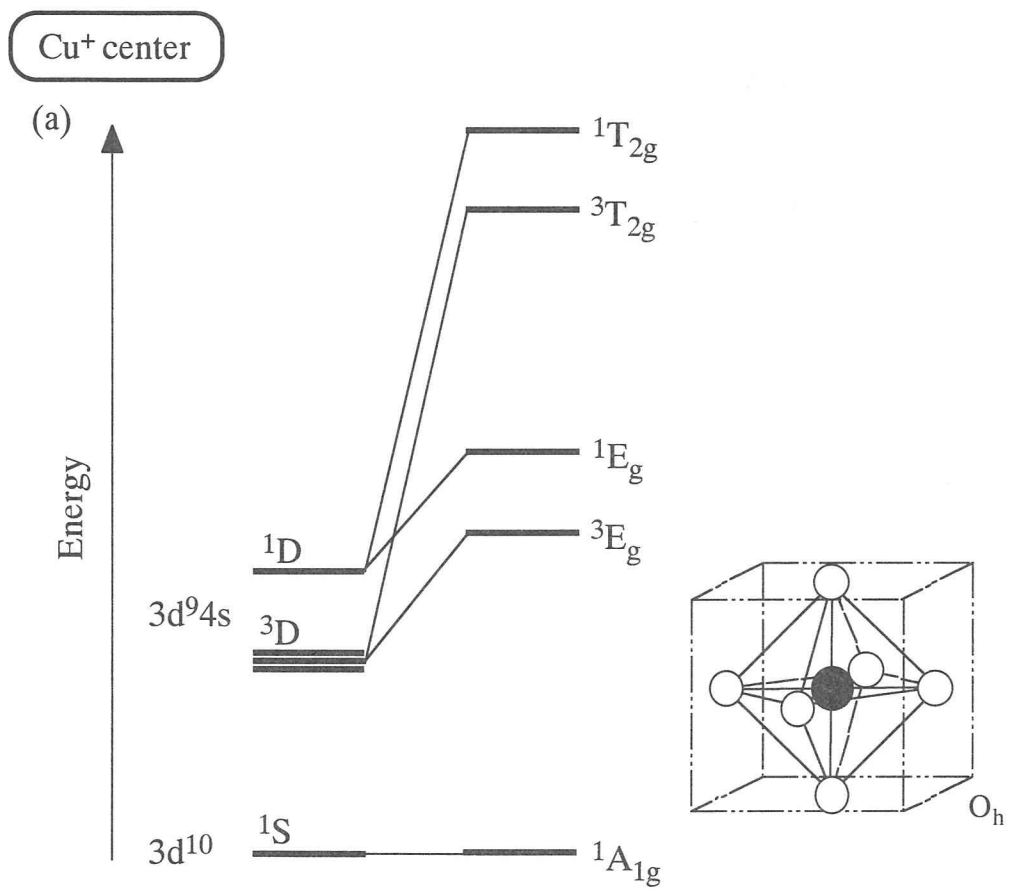


図 2-2-6 (a) 八面体対称の場合における Ce<sup>3+</sup> 発光中心の結晶場によるエネルギー分裂と  
 (b) Ce<sup>3+</sup> が SrS 結晶中に活性化された場合の発光スペクトル．[(2-20) 星名輝彦:  
 「稀土類イオンのルミネッセンス」, ソニー中央研究所 (1983) p. 75]



(b) SrS:Cu Powder Phosphor

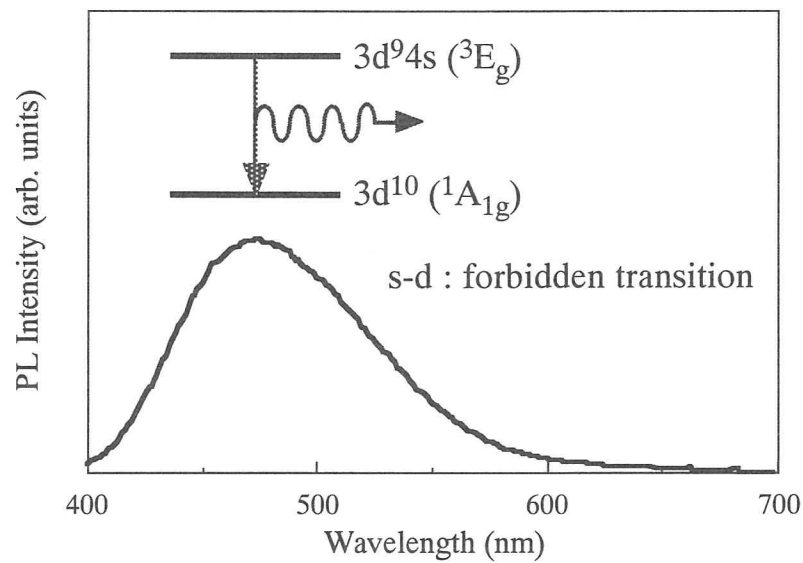


図 2-2-7 (a) 八面体対称の場合における Cu<sup>+</sup> 発光中心の結晶場によるエネルギー分裂と  
(b) Cu<sup>+</sup> が SrS 結晶中に活性化された場合の発光スペクトル。

[(2-22) N. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 3335]



ピーク波長とするブロードな発光が得られる。また、CaS と混晶することにより、発光ピークが 413~478 nm (室温条件下の場合) まで変化する。<sup>(2-23)</sup>  $\text{Cu}^+$  の発光は、s-d のパリティ禁制遷移であるので、数十  $\mu\text{s}$  ~数百  $\mu\text{s}$  と発光寿命も長い。SrS 結晶中に 0.1 mol% の Cu を活性化させた粉末試料の 80 K における  $\text{Cu}^+$  の発光寿命は 84  $\mu\text{s}$  であると報告されている。<sup>(2-24)</sup>

## 2-3. まとめ

この章では、本論文に関する基礎知識を述べた。ガラス基板上に絶縁層や発光層などを堆積させた従来の二重絶縁薄膜 EL 素子と、セラミック基板上に厚膜高誘電体層と薄膜発光層を組み合わせた厚膜高誘電体 EL (Hybrid EL) 素子の 2 つの素子に関して、素子構造と特長を示した。厚膜高誘電体 EL 素子は、高温プロセスを可能とし、しきい電圧の低減や移動電荷量の増加による輝度や発光効率の改善が期待できる。また、発光層材料における母体材料と局在型発光中心の説明を行った。SrS は、イオン結合性が強いため、結晶構造は rocksalt 構造に属し、バンド構造は間接遷移型 (バンドギャップ : 4.3 eV) である。また、Ce<sup>3+</sup> 発光中心は 5d 励起準位から 4f 基底準位へのパリティ許容遷移、Cu<sup>+</sup> 発光中心は (3d)<sup>9</sup>(4s)<sup>1</sup> 励起準位から (3d)<sup>10</sup> 基底準位へのパリティ禁制遷移により発光が生ずる。いずれの発光中心も、励起準位が最外殻であるので、母体結晶の結晶場の影響を受け、発光色は変化する。

## 参考文献

- (2-1) T. Inoguchi et al.: *1974 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap.*, 1974 p. 84.
- (2-2) M. Katayama: *Proc. 10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, 2000* p. 17.
- (2-3) Y. A. Ono: "Electroluminescent Display", World Scientific (1995) p. 65.
- (2-4) 権田俊一: 「薄膜作製応用ハンドブック」、エヌ・ティー・エス (1995) p. 928.
- (2-5) 小林洋志: 「発光の物理」、朝倉書店 (2000) p. 152.
- (2-6) S. Tanaka, V. Shanker, M. Shiiki, H. Deguchi and H. Kobayashi: *1985 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Orlando, Florida, 1985* (Palisades Institute for Research Services, New York, NY, 1985) p. 218.
- (2-7) W. A. Barrow, R. C. Coover, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. Wentross and J. Kane: *1993 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Seattle, Washington, 1993* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1993) p. 761.
- (2-8) J. -M. Goh, W. -T. Kim, M. -S. Jin, S. -H. Choe, H. -G. Kim and T. -Y. Park: *J. Appl Phys.* **88** (2000) 4117.
- (2-9) F. Okamoto and K. Kato: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 432.
- (2-10) A. Vecht, M. Waite, M. H. Highton and R. Ellis: *J. Luminescence* **24/25** (1981) 917.
- (2-11) Y. Kaneko, K. Morimoto and T. Koda: *J. Phys. Soc. Jpn.* **51** (1982) 2247.
- (2-12) J. E. Bernard and A. Zunger: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3199.
- (2-13) A. Hasegawa and A. Yanase: *J. Phys. C: Solid State Physics* **13** (1980) 1995.
- (2-14) R. D. Shannon: *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- (2-15) 小林洋志: 「発光の物理」、朝倉書店 (2000) p. 49.
- (2-16) H. Kobayashi: *Proc. SPIE* **1910** (1993) 15.
- (2-17) K. Ohmi, K. Yamabe, H. Fukada, T. Fujiwara, S. Tanaka and H. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 1889.

- (2-18) N. Miura, M. Kawanishi, H. Matsumoto and R. Nakano: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) L1291.
- (2-19) M. Noma, K. Tanaka, A. Mikami and M. Yoshida: J. Appl. Phys. **84** (1998) 6321.
- (2-20) 星名輝彦:「稀土類イオンのルミネッセンス」、ソニー中央研究所 (1983) p. 75.
- (2-21) B. Huttli, G. O. Muller, R. Mach, C. Fouassier and P. Benalloul: Advanced Materials for Optics and Electronics **3** (1993) 131.
- (2-22) N. Yamashita: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 3335.
- (2-23) N. Yamashita, K. Ebisumori and K. Nakamura: J. Luminescence **62** (1994) 25.
- (2-24) N. Yamashita, K. Ebisumori and K. Nakamura: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 3846.



### 3 章 SrS:Ce と SrS:Cu の基礎的物性

#### - 粉末蛍光体による検討 -

#### 3-1. 序 - SrS:Ce と SrS:Cu 粉末蛍光体の作製目的 -

本論文の目的は、青色の色純度に優れ、かつ高輝度・高発光効率を示す SrS:Ce および SrS:Cu 薄膜 EL (Electroluminescence) 素子の作製である。そのためには、薄膜 EL 素子の作製において、それぞれの材料が持っているポテンシャルを最大限まで引き出すことが要求される。本章では、SrS:Ce および SrS:Cu の基礎物性を、それぞれの粉末蛍光体を通して調べ、本論文の目的を達成するための蛍光体 (発光層) の作製条件について検討を行う。

SrS:Ce 粉末蛍光体において、SrS 母体内に付活された  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が八面体対称性を有している場合の発光ピークは、480 nm と 530 nm [ $5d(^2T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2}), 4f(^2F_{7/2})$ ] に位置する。<sup>(3-1~3)</sup> しかし、SrS:Ce 薄膜 EL 素子においては、作製方法 (成膜方法および熱処理条件) の違いにより、異なる発光色を呈する。<sup>(3-4, 5)</sup> これは、粉末蛍光体が 1000°C 以上の焼成過程を行えるのに対し、EL 素子における発光層は、作製温度が低いこと、例えば、成膜時の基板温度が 300~600°C 程度、成膜後の熱処理温度も 500~800°C 程度であることが原因であると考えられる。発光ピークの長波長シフトは、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の過剰な添加による  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+}$  複合中心の生成、<sup>(3-2, 6)</sup> または、 $\text{Ce}^{3+}$  と置換サイト ( $\text{Sr}^{2+}$ ) の価数の不一致による  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成により、<sup>(3-6~8)</sup>  $\text{Ce}^{3+}$  の最外殻準位である 5d 励起準位が周りの結晶場の影響を受けることにより生ずる。このような複合中心の生成は、同時に発光効率の低下も引き起こす。また、SrS 母体の S 組成が大きい場合に発光ピークが長波長側にシフトするという報告もある。<sup>(3-9)</sup> これまで、発光中心の添加濃度に関する検討が多数行われている。<sup>(3-2, 6, 10~16)</sup> しかし、発光スペクトルの長波長側へのシフトならびに発光強度の低下

が生ずる Ce 濃度の結果はまちまちである。これは、SrS 母体の品質 (結晶性) や作製条件の違いによると考えられる。再現性などを考慮に入れると、一体、SrS 母体の結晶性の、または、作製条件の何が  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への付活 (濃度) に影響を及ぼしているのか、ということを確認にする必要がある。しかしながら、現在のところ、それに関する系統的な実験に基づいた議論はなされていない。この問題を解決しない限り、薄膜 EL 素子において材料自体が持っているポテンシャルを最大限にまで引き出すことは不可能である。本章の 3-2 および 3-3 節では、SrS:Ce 粉末蛍光体において SrS 母体内への  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の活性化を促進させるためには、何が最も寄与しているのかを明らかにする。具体的に説明すると、3-2 節では、Sr と S の組成比の異なる SrS 母体粉末を作製し、SrS 母体からの発光が主として Sr 欠陥の生成に依存することを示す。さらに、SrS 粉末の再焼成を行い、再焼成温度に対する SrS の結晶性 (Sr と S の組成比) の変化と、SrS 母体からの発光を関連づけて考察する。また、3-3 節では、Sr と S の組成比の異なる SrS 粉末を出発母体として用いて、または、焼成条件を変化させて、SrS:Ce 粉末蛍光体を作製し、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 母体に対する活性化条件を検討する。さらに、Ce の添加濃度を変化させて、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込まれ方、ならびに最適な Ce 添加濃度について考察する。また、作製温度の低温化、ならびに  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の付活における電荷補償の効果を期待して、アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb) を添加した場合についても検討を行う。

SrS:Cu が青色薄膜 EL 材料として脚光を浴びたのは 1997 年のことである。<sup>(3-17)</sup> それ以後、いくつかの異なった蒸着方法で研究が行われている。<sup>(3-18~20)</sup> これらは発光層成膜後の高温熱処理により青色の色純度に優れた発光が得られている。SrS:Cu の場合には、前述の SrS:Ce とは異なり、蒸着方法による大きな色純度の違いは見られない。SrS:Cu 蛍光体における母体内の安定な (八面体対称性を有する)  $\text{Cu}^+$  からの発光ピークは 478 nm [ $3d^9 4s(3E_g) \rightarrow 3d^{10}(1A_{1g})$ ] に位置する[室温における PL (Photoluminescence) 発光]。<sup>(3-21)</sup> しかし、SrS:Cu 粉末および薄膜において、Cu 発光中心の過剰な添加は、青色の色純度の低下を引き起こす。<sup>(3-20, 22~24)</sup> これは、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  などの複合中心の生成が原因であると説明されている。<sup>(3-23)</sup> 本章の 3-4 節では、Cu 添加濃度が異なる SrS:Cu 粉末試料を岡山大学の山下信彦教授からご提供を頂き、本研究で用いた PL 測定系 (Ap1-2 参照) において評価を行い、 $\text{Cu}^+$  発

光中心が青色発光を呈するための条件について考察する。



## 3-2. SrS 母体粉末

### 3-2-1. 硫化の度合の異なる SrS 粉末の作製

2 種類の異なる発光中心、つまり  $\text{Ce}^{3+}$  ならびに  $\text{Cu}^+$  発光中心の SrS 母体への取り込み方を知るには、SrS 母体自体の物性を知ることが非常に重要である。SrS 結晶が属するアルカリ土類金属カルコゲナイド結晶は、NaCl 型の結晶構造を有し、さらに典型的なイオン結晶であるアルカリハライド結晶と共有結合性の強い IIb-VIb 族化合物結晶との中間の性質を有する。アルカリ土類金属カルコゲナイドを母体とする蛍光体は、本論文でも取りあげているように、EL 用蛍光体として注目されているが、ブラウン管ディスプレイ用またはモノクローム EL ディスプレイ用等の実用蛍光体材料として発展している IIb-VIb 族化合物蛍光体 (ZnS 系) と比較して、<sup>(3-25, 26)</sup> 化学的な不安定性や製法の難しさを含めた材料自体の品質の問題で、まだ実用には至っていない。<sup>(3-27)</sup>

本論文にて取りあげる SrS は、空気中において放置すると酸化したり、また湿度がある環境にて、次式により変質する。



このように吸湿性があり、化学的に不安定な母体を有する蛍光体において、母体自体の酸化劣化による蛍光体の発光効率の低下は非常に大きな問題であり、薄膜 EL 素子においてもこの問題は深刻である。<sup>(3-11, 28, 29)</sup>

より高純度な SrS 粉末を得るためには、次の化学反応式のように、酸素化合物を高温条件下において還元 (硫化) することが望ましいと言われている。<sup>(3-27, 30, 31)</sup>



本研究においても、(3.2.2) 式に基づいて高純度な SrS 粉末の作製を試みた。図 3-2-1 に

作製プロセスを示す。原材料  $\text{SrCO}_3$  を  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気にて 3 度硫化を行うこと (1 次硫化・2 次硫化・3 次硫化) により 3 種類の  $\text{SrS}$  粉末を作製した。1 次硫化は、原材料  $\text{SrCO}_3$  を  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中にて  $900^\circ\text{C}$  の焼成温度で焼成を行った。2 次硫化は、1 次硫化された  $\text{SrS}$  粉末を電気炉内から一旦取り出して粉碎した後に、再び  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中にて  $1000^\circ\text{C}$  の焼成温度において焼成を行った。3 次硫化は、2 次硫化された粉末を粉碎した後に、再び  $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中にて  $1180^\circ\text{C}$  で焼成を行った。以後、1 次、2 次および 3 次硫化後の  $\text{SrS}$  粉末試料をそれぞれ  $\text{SrS}(900^\circ\text{C}, 1\text{st})$ 、 $\text{SrS}(1000^\circ\text{C}, 2\text{nd})$  および  $\text{SrS}(1180^\circ\text{C}, 3\text{rd})$  と記述する。 $\text{SrS}(900^\circ\text{C}, 1\text{st})$  と  $\text{SrS}(1000^\circ\text{C}, 2\text{nd})$  は、白色の粉体であったが、 $\text{SrS}(1180^\circ\text{C}, 3\text{rd})$  はやや灰色をおびた粉体であった。なお、これらの  $\text{SrS}$  粉末の作製は、三井金属鉱業株式会社および神岡鉱業株式会社にて行われた。

表 3-2-1 に得られた 3 種類の  $\text{SrS}$  粉末の組成分析表を示す。重金属系の組成は ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析法にて測定した。重金属系の組成における 0.1 mol% オーダーの絶対量の変化に対する信頼性は高いと思われる。表を見ると、すべての粉末において Sr 組成は S 組成に比べて小さいが、 $\text{SrS}(1180^\circ\text{C}, 3\text{rd})$  は他の 2 つと比較して Sr 組成がより小さいことがわかる。また、すべての粉末は、Ca、Ba を除いた不純物の混入量が少なく、極めて純度の高い  $\text{SrS}$  粉末であるといえる。

図 3-2-2、3-2-3 に得られた  $\text{SrS}$  粉末の表面 SEM (Scanning Electron Microscope) 像と X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) パターンの結果を示す。まず SEM 像を見る。 $\text{SrS}(900^\circ\text{C}, 1\text{st})$  は出発材料の  $\text{SrCO}_3$  に依存する棒状の粒子が支配的である。 $\text{SrS}(1000^\circ\text{C}, 2\text{nd})$  は、 $\text{SrS}(900^\circ\text{C}, 1\text{st})$  と同じく棒状の粒子が支配的であるが、一部再構成されたとと思われる粒子も見られる。 $\text{SrS}(1180^\circ\text{C}, 3\text{rd})$  は、棒状の粒子が見られず、再構成され、かつ、粒子成長したと思われる粒子のみ観察される。次に、XRD パターンの結果を見ると、すべての粉末において、 $\text{SrS}$  の rocksalt 構造に起因する回折線が観測され、出発材料などの  $\text{SrS}$  以外の信号は観測されない。 $29^\circ$  付近に観測される (200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) に着目すると、 $\text{SrS}(900^\circ\text{C}, 1\text{st})$  では  $0.140^\circ$  であるが、硫化の度合を高くことにより広くなる傾向が見られる。つまり、Sr と S の組成が化学量論比からずれるほど、半値幅は広くなると考えられる。以上の結果より、 $1000^\circ\text{C}$  以上の

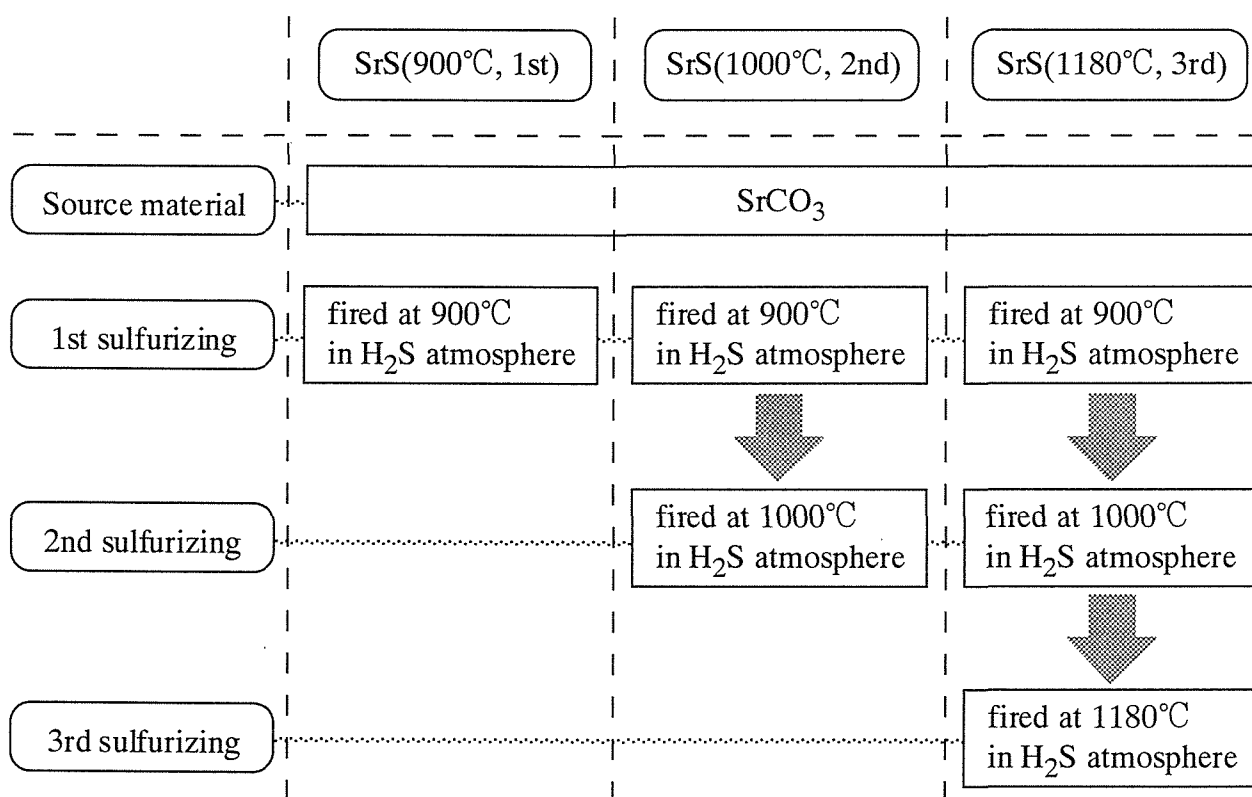
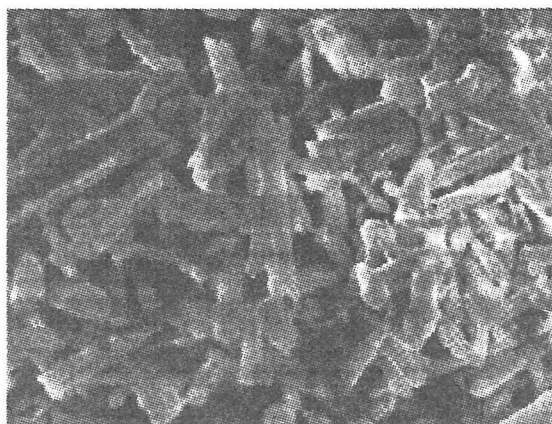


図 3-2-1 SrS 粉末の作製プロセス．硫化回数と焼成温度を変化させることにより，3 種類の SrS 粉末を作製した．

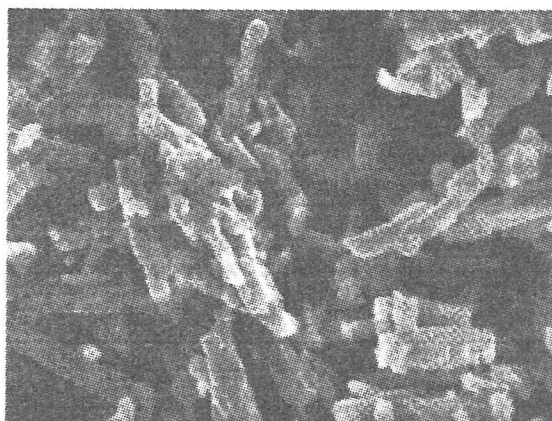
表 3-2-1 SrS 粉末の組成分析表．ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析法にて測定した．

		SrS(900°C, 1st)	SrS(1000°C, 2nd)	SrS(1180°C, 3rd)
Sr	mol%	49.8	49.8	49.6
S	mol%	50.2	50.2	50.3
Ca	mol%	<0.01	<0.01	<0.01
Ba	mol%	0.03	0.03	0.03
Fe	ppm	<1	<1	<1
Ni	ppm	<1	<1	<1
Co	ppm	<1	<1	<1
Pb	ppm	<1	<1	<1
Cu	ppm	<1	<1	<1
Cr	ppm	<1	<1	<1
Mn	ppm	<1	<1	<1

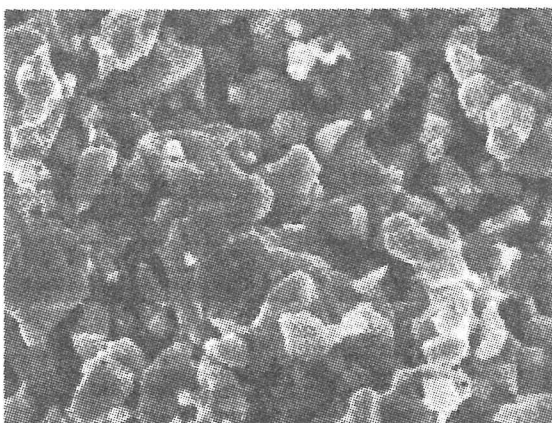
5  $\mu$ m



[a] SrS(900°C, 1st) Powder



[b] SrS(1000°C, 2nd) Powder



[c] SrS(1180°C, 3rd) Powder

図 3-2-2 SrS 粉末の表面 SEM (Scanning Electron Microscope) 像 (Top View)

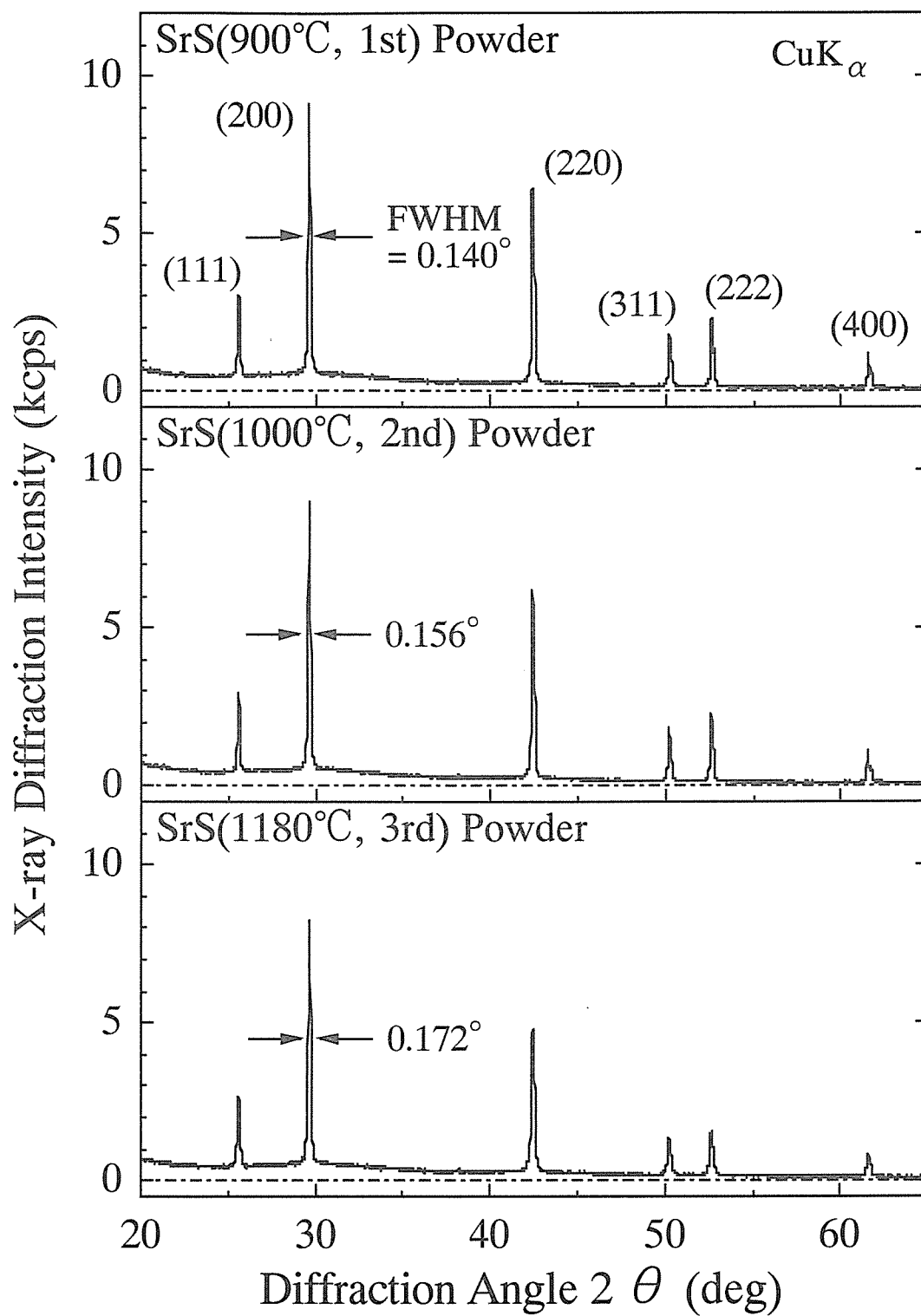


図 3-2-3 SrS 粉末の X 線回折パターン．X 線源に CuK $\alpha$  線を用いた．

焼成により、固相反応が活発になると共に、S 組成が大きく結晶性の悪い SrS 粉末が得られることがわかる。このことから、出発材料の品質や形状、厳密な焼成条件 (焼成温度、焼成時間、雰囲気) を制御することにより、要求する Sr / S 組成比と粒子形状の SrS 粉末を得ることが可能であると考えられる。

続いて、このように硫化の度合を変化させて作製した SrS 粉末に関する発光を観測した。重水素ランプを光源とした PL (Photoluminescence) および PL 励起スペクトルを図 3-2-4 に示す。本測定は、室温条件下において行った。SrS(900°C, 1st) および SrS(1000°C, 2nd) は、約 480 nm (2.58 eV) にピークを持つブロードな発光を示すが、ともにその発光は弱い。それに比べて、SrS(1180°C, 3rd) は、311 nm (3.99 eV) に励起帯がはっきりと観測され、485 nm (2.56 eV) をピークとするブロードな発光が観測される。その発光強度は、SrS(900°C, 1st) や SrS(1000°C, 2nd) と比較して、約 30 倍である。この励起帯 (311 nm) および発光帯 (485 nm) と類似した結果が Keller らの論文に見られる。<sup>(3-32)</sup> ここでは、315 nm 励起 (励起帯のピーク波長) により 490~520 nm にピークを有する発光が得られ、この発光は母体内の不純物中心によると説明されている。一方、SrS 結晶からの発光として、微量の等電子不純物 Ba<sup>2+</sup> を添加した場合 (SrS:Ba<sup>2+</sup>) に、フォノンサイドバンドも含めた間接励起子からの鋭い発光線が観測されるという報告もある。<sup>(3-33)</sup> しかし、SrS(900°C, 1st)、SrS(1000°C, 2nd) および SrS(1180°C, 3rd) 粉末は、表 3-2-1 より、Sr と S の組成以外、Ba を含めて不純物等の混入量は全く同じであるので、不純物による発光ではないと考えられる。一方、Sr 組成が大きい場合 (Sr = 50.2, S = 49.7 mol%) にはこのような発光は生じない。また、図 3-2-4 に示す PL スペクトルは、励起波長が同じであることから、その発光の起源は同じである。つまり、485 nm の発光は、Sr 組成が S 組成に比べて小さい、言い換えれば、母体内に生成された Sr 欠陥に起因した発光であると考えられる。同様の結果として、発光ピークは異なる (540 nm) が、硫化の度合を高くすることにより、発光強度が大きくなるという結果も得られている。<sup>(3-9)</sup>

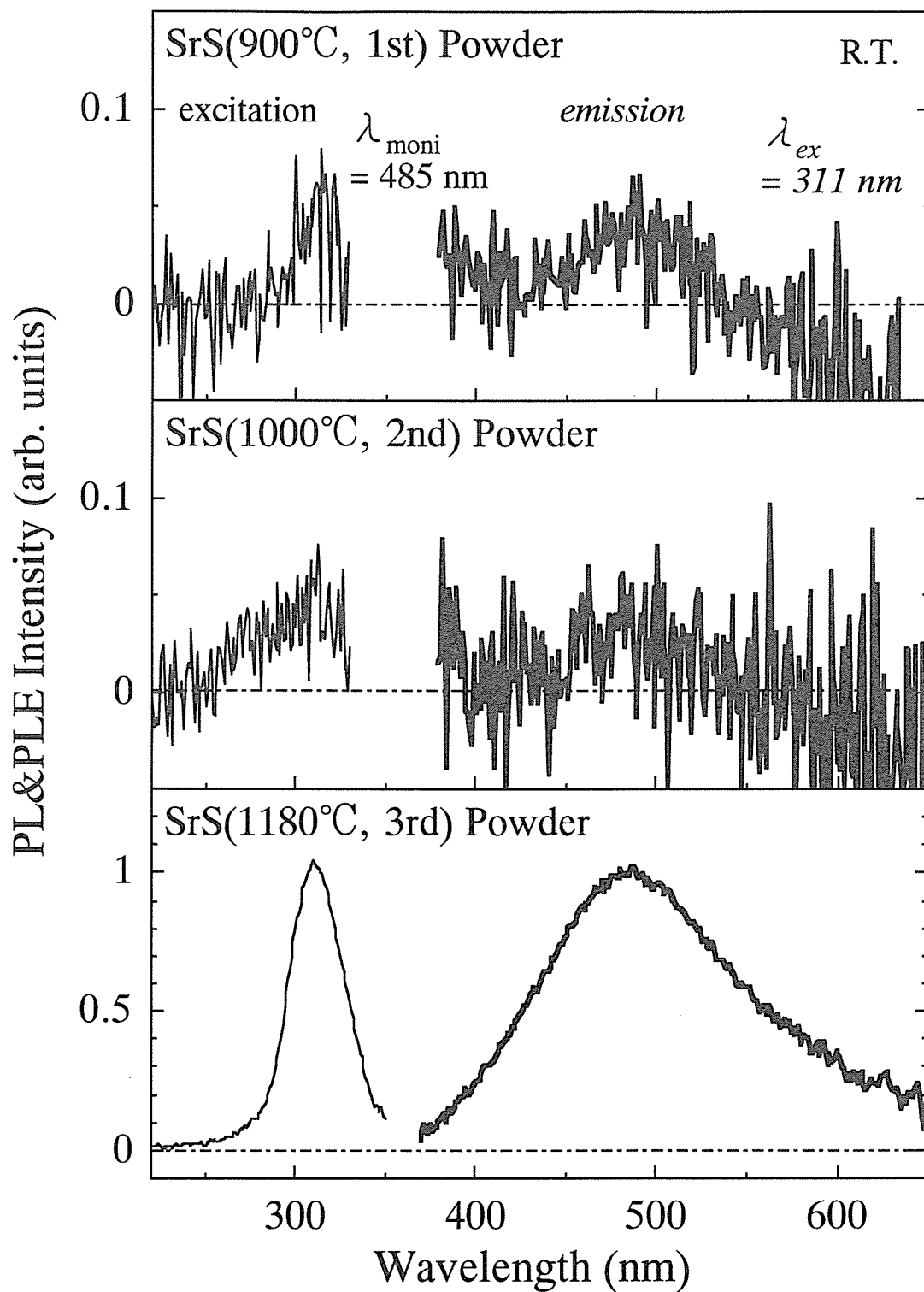


図 3-2-4 SrS 粉末の PL および PL 励起スペクトル



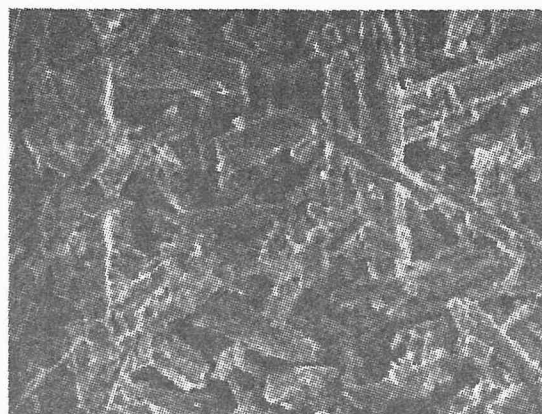
### 3-2-2. SrS 粉末を再焼成した場合

3-2-1 項において、SrS 母体から得られる発光が、母体内の Sr 欠陥に起因することを示した。その発光は、0.1 mol% オーダーの組成の違いにより、約 30 倍もの強度差が生じた。ここでは、SrS 母体粉末を再焼成することにより、SrS 母体粉末の粒子形状、結晶性、発光特性が再焼成温度に対してどのように変化するかを調べる。SrS:Ce 粉末蛍光体は、一般的に出発材料として SrS 粉末を用い、付活剤や反応促進剤を混合した後に 1000°C 以上の焼成を行って作製する。<sup>(3-1)</sup> ゆえに、SrS 母体自体の温度に対する諸特性の変化を知ることが、付活剤の取り込まれ方を知るうえでも、たいへん重要なことである。

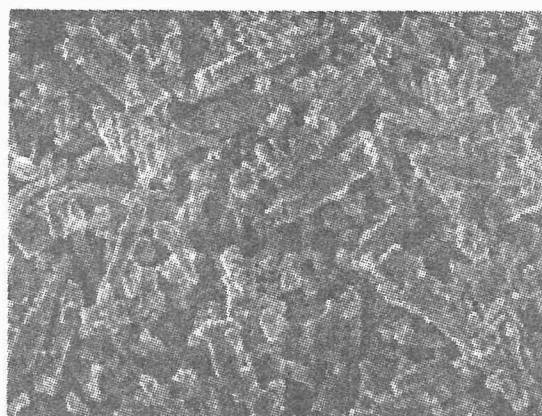
SrS 母体粉末として、SrCO<sub>3</sub> 粉末を出発材料として 900 と 1000°C の 2 度の硫化を行った SrS(1000°C, 2nd) 粉末を準備した (図 3-2-1 参照)。この SrS 粉末の組成を ICP 発光分析法を用いて測定した結果、S 組成が若干大きく (Sr : 49.9 mol%, S : 50.1 mol%)、Ba や Ca を含めた不純物は表 3-2-2 とほぼ同じであった。なお、この SrS 粉末の作製は三井金属鉱業株式会社ならびに神岡鉱業株式会社において行われた。SrS(1000°C, 2nd) 粉末を出発母体粉末として、SrS 粉末の再焼成を次のような方法で行った。SrS(1000°C, 2nd) 粉末を不活性ガスの Ar ガス雰囲気中において、ある一定の再焼成温度にて 2 時間焼成した。再焼成温度は 300~1200°C まで変化させた。目標到達温度までの昇温速度は 20°C/min. とし、焼成後は自然冷却を行った。また、再焼成温度を 1200°C に固定し、再焼成時間を 2~16 時間と変化させた粉末も作製した。

はじめに、再焼成温度を 300~1200°C と変化させた場合 (再焼成時間を 2 時間に固定) について結果を示す。図 3-2-5 に再焼成温度が [a] 900、[b] 1000 および [c] 1200°C の場合の SrS 粉末の表面 SEM 像を示す。900°C 以下の再焼成を行った場合における粉末の粒子形状は、出発母体の SrS(1000°C, 2nd) 粉末に観測された粒子形状 ([a] における細長い棒状の粒子) とほとんど同じであった。しかし、再焼成温度を 1000°C にすることにより、[b] に見られるように、再構成されたとと思われる細かい粒状の粒子が観察され始める。さらに再焼成温度を上昇させることにより、出発母体に見られた粒子の消滅と再構成されたとと思われる粒子の生成ならびにその粒子成長が観察される ([c] 参照)。この結果は、図 3-2-2 の H<sub>2</sub>S 雰囲気中の焼成温度に対する結晶粒子の変化と非常に良く一致している。つま

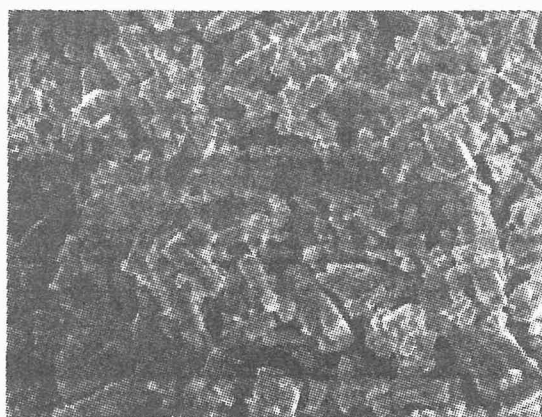
10  $\mu$ m  
└───┘



[a] Refired at 900°C for 2 h



[b] Refired at 1000°C for 2 h



[c] Refired at 1200°C for 2 h

図 3-2-5 再焼成温度を変化させて作製した SrS 粉末の SEM 像 (Top View)

り、焼成雰囲気 (反応性ガス、不活性ガス雰囲気) に関わらず、SrS の粒子成長の促進、すなわち活発な固相反応は 1000°C 以上の温度により生ずると考えられる。ところで、Madarasz らは、温度変化に対する SrS 粉末の酸化に関して、空気中にて粉末試料を熱した場合の XRD パターンを測定することにより調べている。<sup>(3-34)</sup> ここでは、750°C にて SrSO<sub>4</sub> 相が観測され始め、1000°C まで上昇させることにより SrSO<sub>4</sub> 相が支配的になっていることを示している。この結果からも、SrS の固相反応が、特に 1000°C 以上の温度において活発化することが示唆される。

図 3-2-6 に出発母体の XRD パターンと、挿入図に再焼成した粉末の XRD パターンにおける 29° 付近に観測される (200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM) および回折強度の再焼成温度依存性を示す。SrS(1000°C, 2nd) 粉末の (200) 面の半値幅は 0.162° である。挿入図を見ると、300 または 400°C で再焼成した場合の半値幅は、出発母体のそれとほとんど変化は見られない。しかし、500、600°C と焼成温度を高くすることにより、半値幅は狭くなる。600°C の場合に最も狭く、0.144° であった。さらに、焼成温度を高くすることにより、半値幅は広くなり、1000°C を境に再び半値幅が狭くなる。一方、回折強度に関しては、600°C の場合に最も大きく、1000°C まで温度を高くすることにより、強度は低下し、1000°C 以上にすると再び、強度が増加する。半値幅と強度の増減関係は、再焼成温度が 600 と 1000°C を境に逆転している。この結果より、再焼成温度が 600°C の場合に最も結晶性が良いと考えられる。また、1000°C 以上の場合の、半値幅の減少と回折強度の増加は、図 3-2-5 の SEM 観察における SrS 結晶粒の成長と密接な関係があると考えられる。

次に、同試料における PL 特性の検討を行う。図 3-2-7 に PL および PL 励起スペクトルを示す。(a) は SrS(1000°C, 2nd) 粉末、(b)、(c)、(d) および (e) はそれぞれ 300、600、900 および 1200°C で再焼成した粉末試料のスペクトルである。励起光源は重水素ランプで、室温条件下により測定を行った。未処理の SrS(1000°C, 2nd) 粉末は、311 nm (3.99 eV) をピークとする励起帯を示し、その励起により約 500 nm (2.48 eV) にピークを持つブロードなスペクトルが得られる。図 3-2-4 の場合と発光ピークが若干異なるが、発光の起源は同じであると考えられる。再焼成を行った (b)~(e) の PL スペクトルを見ると、大きく分けて

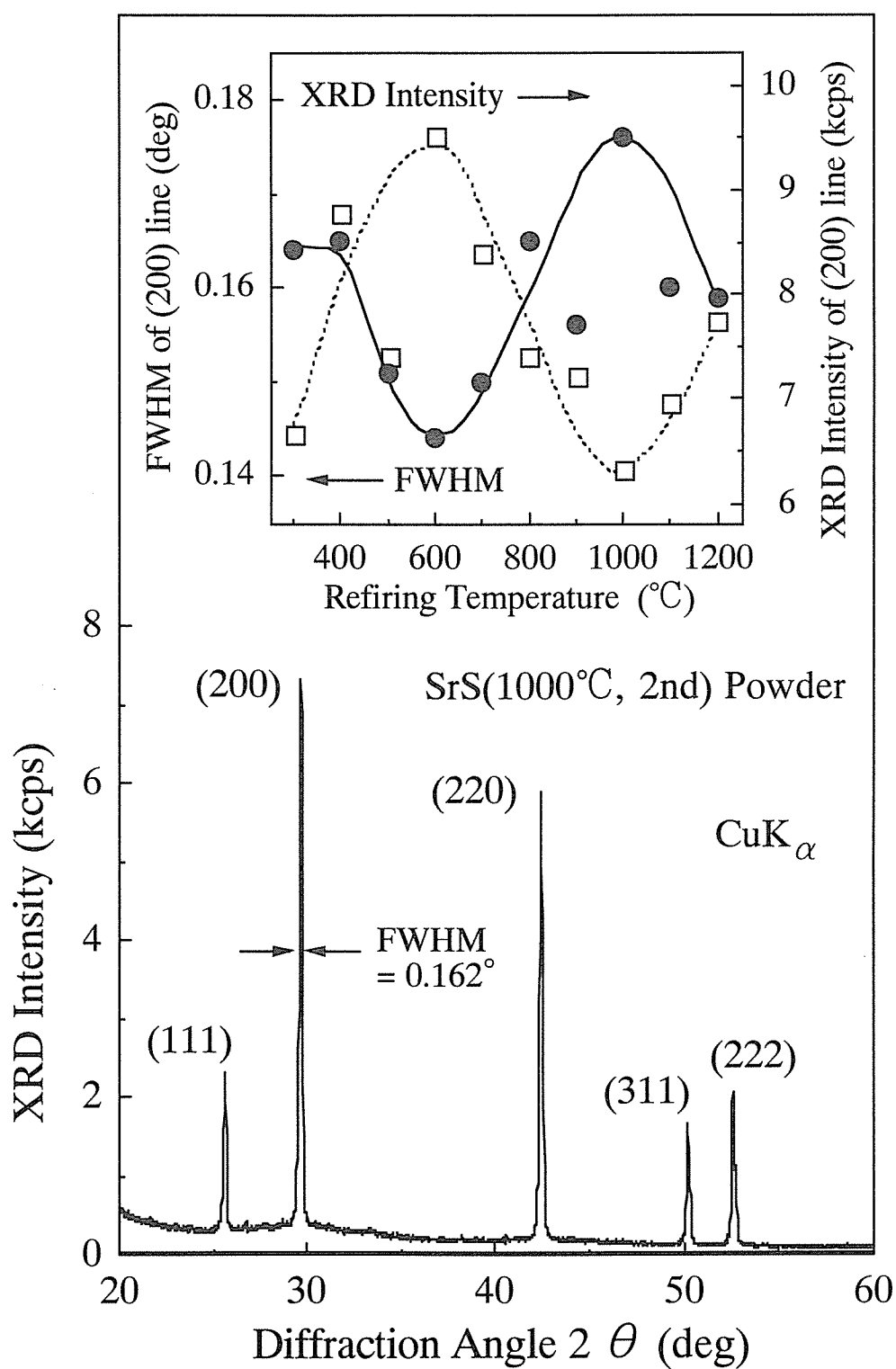


図 3-2-6 SrS(1000°C, 2nd) 粉末における XRD パターン．挿入図に再焼成した粉末の XRD パターンにおける  $29^\circ$  付近に観測される (200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM) と回折強度の再焼成温度依存性を示す．X 線源として  $\text{CuK}_\alpha$  を用いた．

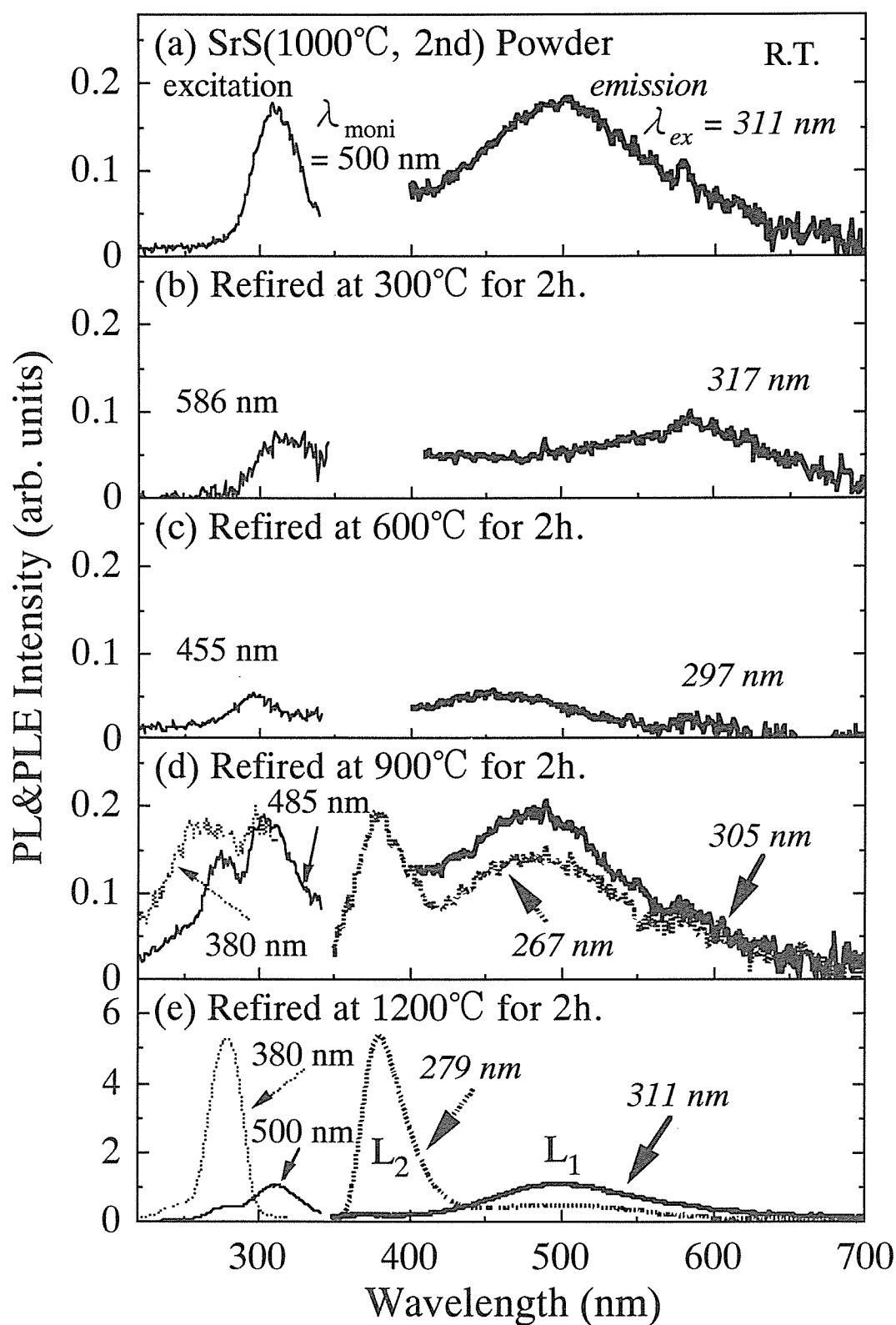


図 3-2-7 再焼成温度を変化させて作製した SrS 粉末における PL および PL 励起スペクトル。図中の波長は励起波長 (斜体) ならびにモニター波長を示している。

次に示す 2 つの発光帯が観測される。一つは、450~580 nm にピークを有するブロードな発光帯と、(d) と (e) にのみ見られる 380 nm (3.26 eV) をピークとする発光帯である。前者の発光ピーク強度を  $L_1$ 、後者を  $L_2$  とした場合の再焼成温度に対する変化を図 3-2-8 に示す。縦軸に関しては、 $L_2$  は  $L_1$  の 4 倍のスケールで示している。300°C にて再焼成を行うことにより [図 3-2-7(b)]、励起帯のピーク波長が 317 nm (3.91 eV) に長波長シフトする。また、317 nm 励起により、約 500 nm の短波長成分が消滅し、580 nm (2.14 eV) 付近に発光帯が観測されるが、その発光強度は未処理の SrS(1000°C, 2nd) に比べてかなり弱い。400 または 500°C の再焼成を行った粉末も、300°C の試料とほぼ同じ位置に励起帯および発光帯のピークがある。発光強度  $L_1$  に関しては、図 3-2-8 に示すように、500°C の再焼成を行った場合に最も小さい。600°C にて再焼成を行うと [図 3-2-7(c)]、励起帯のピークは 297 nm (4.16 eV) に、発光ピークは 455 nm (2.73 eV) 付近に、いずれも SrS(1000°C, 2nd) または低温 (~500°C) の再焼成を行った場合に比べて短波長側に観測される。再焼成温度を 700°C 以上にした場合に、発光帯  $L_1$  とともに新たな発光帯  $L_2$  が現れる。まず、 $L_1$  について、再焼成温度に対する傾向を述べる。この発光帯は、図 3-2-8 に示すように、再焼成温度の上昇と共に増加する。特に、1000°C 以上においてその増加は激しくなる。未処理の SrS(1000°C, 2nd) の発光ピーク強度と比較して、900、1000、1100 および 1200°C で再焼成した場合のそれは、それぞれ約 1、1.7、3 および 6 倍である。さらに、この発光帯のピーク波長は、再焼成温度の上昇と共に長波長側にシフトする (図 3-2-13 を参照)。この発光帯は、297~311 nm の励起を行った場合に顕著に現れるが、図 3-2-7(d) および (e) に示すように、900°C 以上の再焼成を行った試料では、SrS 母体のバンド間励起 (280 nm 以下) を行った場合においても観測される。次に、380 nm (3.26 eV) に観測される発光帯  $L_2$  について議論する。この発光は、再焼成温度が 700°C 以上の場合に現れる。図 3-2-8 に示すように、この発光は、先の  $L_1$  と同じく、再焼成温度の上昇と共に強くなる。特に、1000°C 以上においてその増加は激しくなる。再焼成温度が 700°C の試料の発光ピーク強度と比較して、900、1000、1100 および 1200°C で再焼成した場合のそれは、それぞれ約 2、4、13 および 50 倍であった。一方、この発光帯のピーク波長は、焼成温度によらず一定 (380 nm) である。また、(d)、(e) を見ても分かるように、この発光帯は、SrS 母体のバンド間

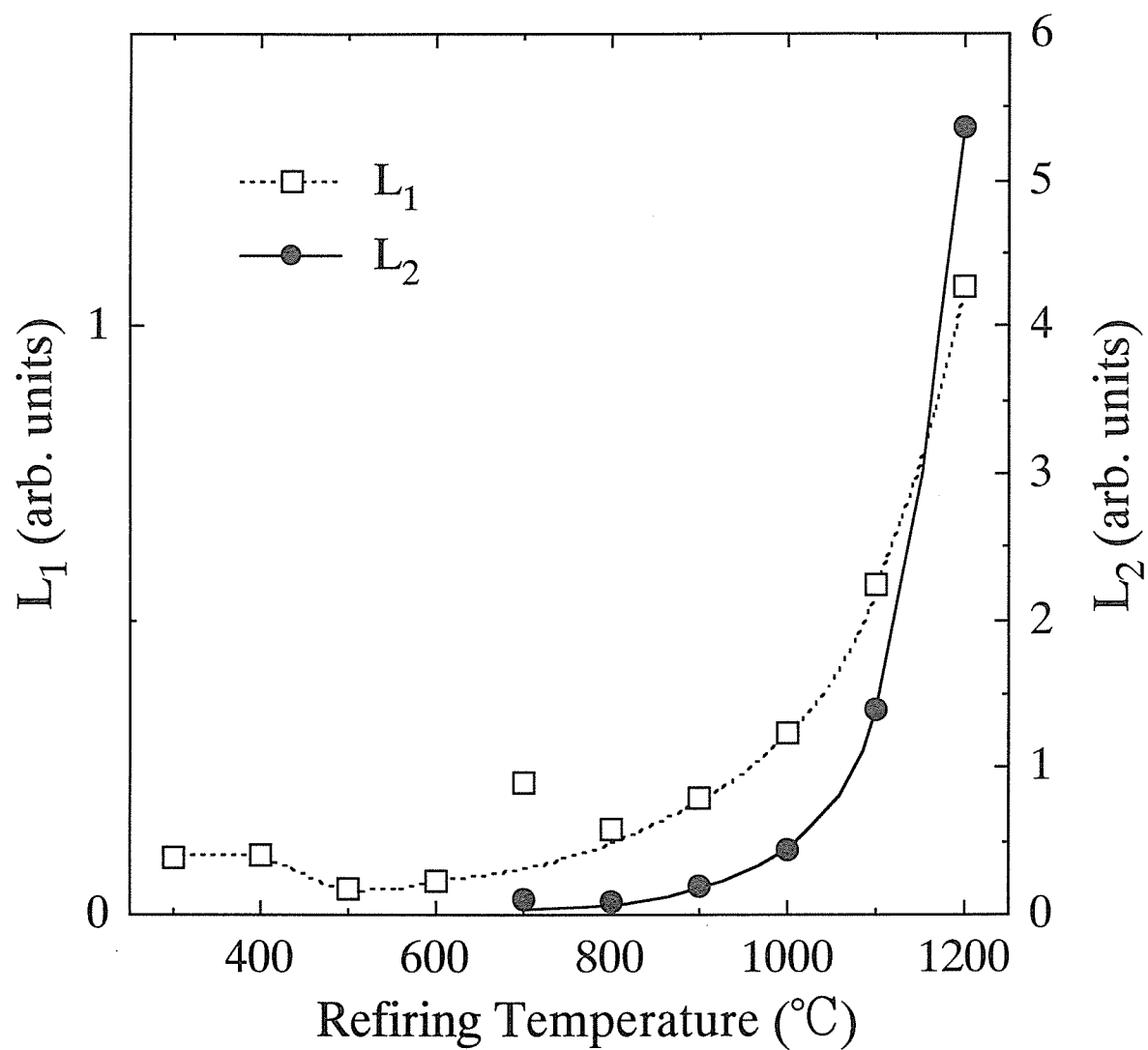


図 3-2-8 PL ピーク強度の再焼成温度依存性.  $L_1$  と  $L_2$  はそれぞれ図 3-2-7 における 450～580 nm をピークとする発光帯および 380 nm をピークとする発光帯のピーク強度である.

励起を行った場合にのみ現れる。これは、Keller の結果と一致している。<sup>(3-32)</sup>

以上の結果より、(i) 300～500℃、(ii) 600～900℃、および (iii) 1000～1200℃ の 3 つの (再焼成) 温度領域において生じている (固相) 反応を考察する。

(i) 300～500℃

この温度領域では、Sr の蒸気圧に比べ S の蒸気圧の方が高い。<sup>(3-35)</sup> SEM 観察より SrS 粒子の形状に変化は見られず、また、PL 特性より Sr 欠陥に起因する発光が弱くなっているため、SrS 粒子の表面付近の過剰な S が蒸発していると考えられる。S の蒸発は、温度が高い方 (500℃) がより活発になると考えられる。また、500℃ で再焼成を行った場合に、PL 強度が最も小さいことから、Sr と S の組成比が最も化学量論比に近くなっていると推察される。

(ii) 600～900℃

この温度領域では、S の蒸発もより活発となるが、Sr もまた単独で安定に存在することができずに蒸発する。この反応は、SEM 観察により SrS 粒子の形状に変化はあまり見られないので、(i) の場合と同様に主として SrS 粒子の表面付近において生じていると考えられる。XRD パターンにおいて、再焼成温度の上昇に伴い、結晶性が悪くなっているのは、S とともに蒸発する Sr が温度の上昇により多くなり、結果的に、SrS 結晶の表面における S および Sr の点欠陥、またはそれらにより構成される複合欠陥の量が多くなっていることが原因であると考えられる。これは、Sr 欠陥に起因する発光 ( $L_1$ ) が温度の増加と共に大きくなっていることから示唆される。

(iii) 1000～1200℃

この温度領域では、SEM 観察より、SrS 結晶の固相反応が活発になる。この影響で、結晶性は改善されている。しかし、S および Sr の蒸発は結晶の表面だけでなく、内部からも活発に蒸発していると考えられる。一方、1800 K 付近の高温領域では、S よりも Sr の方が蒸気圧が高いという報告がある。<sup>(3-36)</sup> この温度領域においても、Sr 欠陥に起因する発光 ( $L_1$ ) が著しく強くなっていることより、Sr の蒸発が S に比べてより活発に生じていると考えられる。その結果、SrS 結晶はかなり Sr が欠如した状態になっていると予想される。



以上の結果より、温度制御を厳密に行うことにより、化学量論比を満足する SrS 母体の作製が可能であると考えられる。特に、Sr 組成が小さい (Sr 欠陥が存在している) SrS 母体を、化学量論比に満足させるようにするためには、不活性ガス雰囲気にて、500～600℃ の熱処理を行うことが最良であると考えられる。

続いて、再焼成温度を 1200℃ と固定し、再焼成時間を 2～16 時間と変化させた場合について検討を行う。

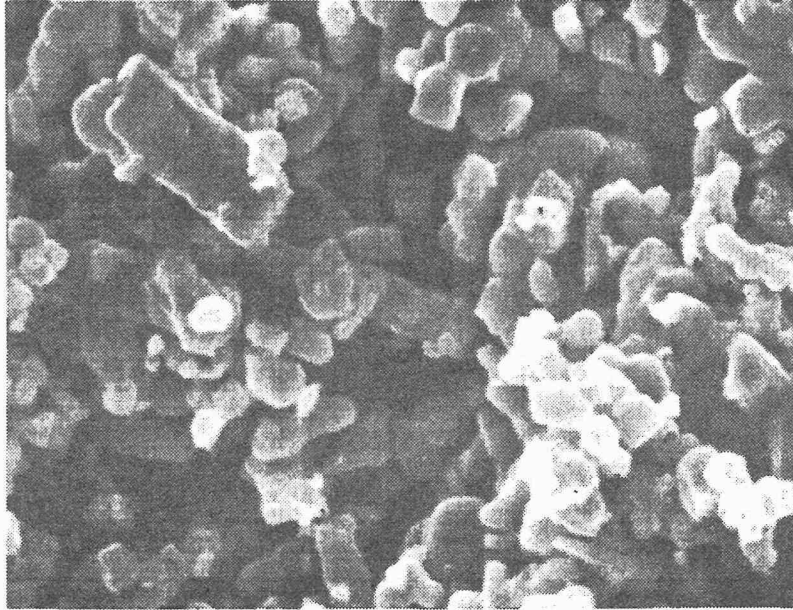
図 3-2-9 に、再焼成時間を 2 および 16 時間とした粉末試料の表面 SEM 像を示す。再焼成時間を長くすることにより、再構成されたと思われる SrS 粒子の粒径が増大していることがわかる。

図 3-2-10 は XRD パターンにより得られた (200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM) と回折強度の再焼成時間依存性である。再焼成時間を長くすることにより、図 3-2-9 の SEM 像において SrS 結晶粒の粒径が増大しているにも関わらず、半値幅が広がり、かつ、回折強度が低くなる傾向にある。

図 3-2-11 に、PL および PL 励起スペクトルを示す。本測定は、室温条件下にて行った。再焼成時間を 2 時間にした場合については、先ほど示したように、279 nm (4.44 eV) 励起により、主として 380 nm (3.26 eV) の発光が観測され、311 nm (3.99 eV) 励起により、500 nm (2.48 eV) をピークとするブロードな発光が観測される。再焼成時間を 8 時間にすることにより、次のように変化する。275 nm (4.51 eV) 励起、つまり SrS 母体のバンド間励起による 380 nm の発光帯の強度が約 1/4 になり、代わりに 523 nm (2.37 eV) 付近をピークとする発光帯が現れる。また、311 nm 励起の場合には、ピーク波長が変化することなく、発光強度が約 1/2 になる。再焼成時間を 16 時間にした場合には、母体のバンド間励起 [280 nm (4.43 eV) 励起] により、380 nm の発光が消滅し、526 nm (2.36 eV) をピークとするブロードな発光のみが観測される。また、311 nm 励起の場合には、ピーク波長は変わることなく、発光強度が出発母体のそれと比較して約 11 倍に増加する。

1200℃ の再焼成を行うと、先述のように、活発な固相反応が生じると共に Sr が S に比べて多く蒸発する。そのような再焼成温度において再焼成時間を長くすると、より Sr 欠陥が多い母体が形成されていくものと予想される。ゆえに、XRD パターンにおいて、再

$5\mu\text{m}$



[a] Refired at 1200°C for 2 h



[b] Refired at 1200°C for 16 h

図 3-2-9 再焼成時間を変化させて作製した SrS 粉末の SEM 像 (Top View)

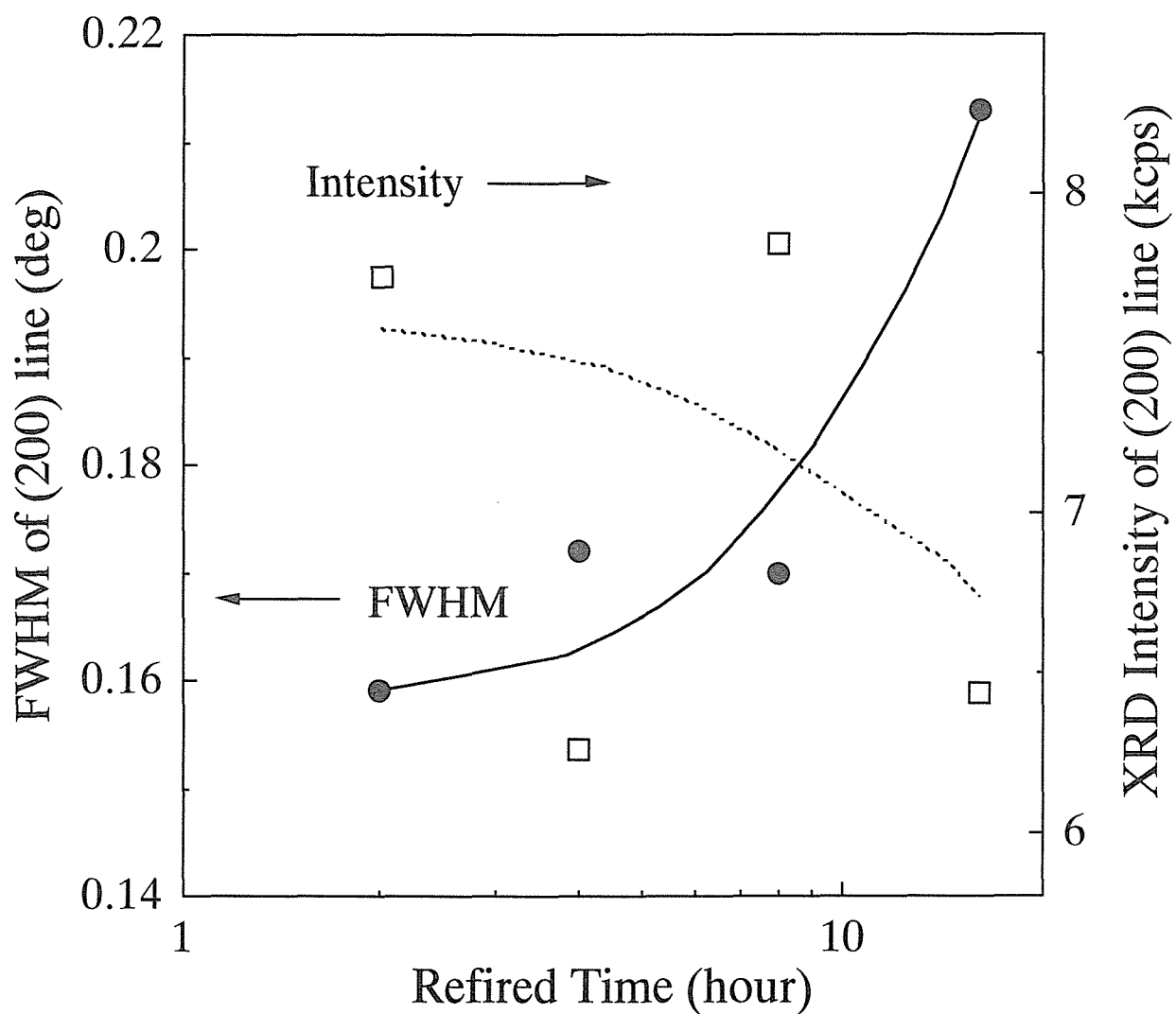


図 3-2-10 (200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM) と回折強度の再焼成時間依存性．半値幅は●，回折強度は□で記してある．粉末試料に  $\text{CuK}_\alpha$  線を照射した場合の X 線回折の測定結果である．

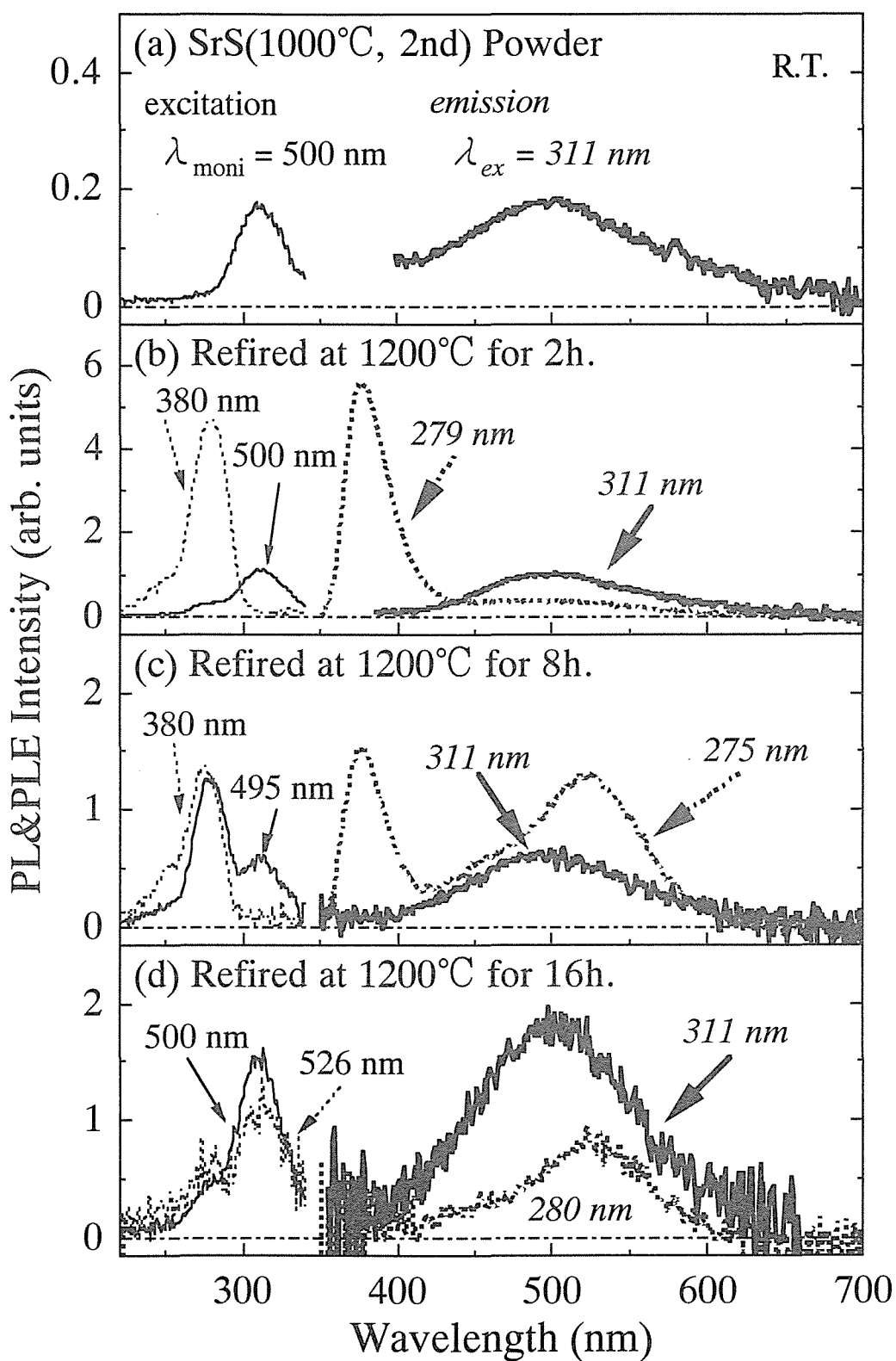


図 3-2-11 再焼成時間を変化させて作製した SrS 粉末における PL および PL 励起スペクトル．図中の波長は励起波長 (斜体) ならびにモニター波長を示している．

焼成時間を長くすることにより、結晶性が悪くなる結果が得られたものと考えられる。また、PL 特性の母体のバンド間励起における長波長成分の出現は、Sr 欠陥が多く生成されていることと密接な関係があると推察される。

### 3-2-3. SrS 母体の発光における励起－発光過程

3-2-1 項ならびに 3-2-2 項において、SrS 母体から様々な発光が生じることを示したが、本項では、それらの発光に関する励起－発光過程について考察する。その前に、Shanker らのグループにより、同じアルカリ土類カルコゲナイド結晶である CaS における格子欠陥の生成と、それに起因する CL (Cathodoluminescence) 発光に関する報告があるので、参考までに記しておく。<sup>(3-37~39)</sup> 彼らは、CaSO<sub>4</sub> を H<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>S 雰囲気中で還元させることにより CaS 粉末を作製している。この粉末に紫外線を照射することにより、S 欠陥に起因する電子常磁性共鳴 (EPR : Electron Paramagnetic Resonance) 信号を得ている。<sup>(3-37)</sup> さらに、CaS 内の F センターに起因する EPR 信号 (紫外線非照射の場合) も観測している。<sup>(3-37)</sup> S 欠陥や Ca 欠陥の生成は作製条件に依存し、S 欠陥に起因する EPR 信号だけでなく、S 欠陥と Ca 欠陥が結合した複合欠陥に起因すると考えられる EPR 信号も確認している。<sup>(3-38)</sup> また、彼らは、CaS 粉末の CL 発光も観測し、4250 Å (425 nm) と 4900 Å (490 nm) の発光が S 欠陥、5800 Å (580 nm) の発光が F センターに起因すると結論づけている。<sup>(3-39)</sup>

本実験で得られた SrS 粉末に関する励起－発光過程を大きく分けると、

- (i) SrS 母体のバンド間励起による 380 nm の発光
- (ii) 297~311 nm 励起による 455~502 nm の発光
- (iii) SrS 母体のバンド間励起による 480~526 nm の発光

の 3 種類がある。以下に、それぞれの励起－発光過程について説明する。

- (i) SrS 母体のバンド間励起による 380 nm の発光

380 nm (3.26 eV) の発光帯は、Ar ガス雰囲気にて 700°C 以上の再焼成を行った試料を SrS 母体のバンド間励起を行うことにより観測される。Keller らも、SrSO<sub>4</sub> を H<sub>2</sub> 雰囲気にて 1000°C (1 時間) の焼成を行うことにより作製した SrS 粉末において同様の発光を確認している。<sup>(3-32)</sup> つまり、この発光は、Sr が活発に抜ける焼成条件下にて作製した試料にの

み観測される。また、この発光帯は、観測された SrS 母体の発光の中では最も高エネルギー側に位置し、かつ、ピーク位置が変化しないことから図 3-2-12(a) に示すような孤立した Schottky 型の Sr 欠陥に起因していると考えられる。Sr 欠陥の生成により、ダブルアクセプター準位が形成される ( $\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{V}_{\text{Sr}}^{0+}$ )。つまり、380 nm の発光は、図 3-2-12(b) に示すような SrS 母体のバンド間励起によるダブルアクセプター準位への緩和により生ずると考えられる。

(ii) 297～311 nm 励起による 455～502 nm の発光

この発光は、励起帯や発光帯の違いはあるが、出発母体である SrS(1000°C, 2nd) を始め、600～1200°C にて再焼成を行った粉末試料において観測された。同様の発光が Keller の論文に見られる。<sup>(3-32)</sup> ここでは、315 nm に励起帯のピークが観測され、その励起により、約 500 nm をピークとする発光が得られている。Keller は、この発光は母体内の不純物中心に起因すると説明している。しかし、3-2-1 項において述べたように、この発光は母体内の不純物中心ではなく、母体内の欠陥、特に Sr 欠陥に起因していると推測される。ここで、600～1200°C (2 時間) で再焼成した粉末試料の励起帯のピーク波長 (x) に対する発光帯のピーク波長 (y) について検討を行う。図 3-2-13 にその相関を示す。この図に示すように、各プロットは、線形 1 次方程式  $y = 3.5x - 590$  上にあることがわかる。さらに、297～311 nm 励起による 455～502 nm の発光には、次に示すような特長がある。

1. 600～1000°C にて再焼成を行った試料において、再焼成温度の上昇に伴う結晶性の悪化と発光の増加に相関がある。
2. 励起波長より、この発光は SrS 母体のバンド間励起を起源としない。
3. 図 3-2-11 に示したように、Sr が過剰に抜けやすい焼成温度 (1200°C) において、焼成時間を長くすることにより、この発光が強くなっている。
4. 297～311 nm 励起による 380 nm の発光が得られない。

以上のことより、この発光は、SrS 母体内の欠陥 (主として Sr 欠陥) により形成された局在型発光センター (F センター) が起源であると考えられる。SrS はイオン結晶であるために、図 3-2-14(a) に示すような Schottky 型の Sr 欠陥や S 欠陥、それらが複合した欠陥が生成される。発光に関与する電子は、 $\text{V}_{\text{Sr}}$  (double acceptor)、または  $\text{V}_{\text{Sr}}$  が複合化した  $\text{V}'_{\text{Sr}}$  およ

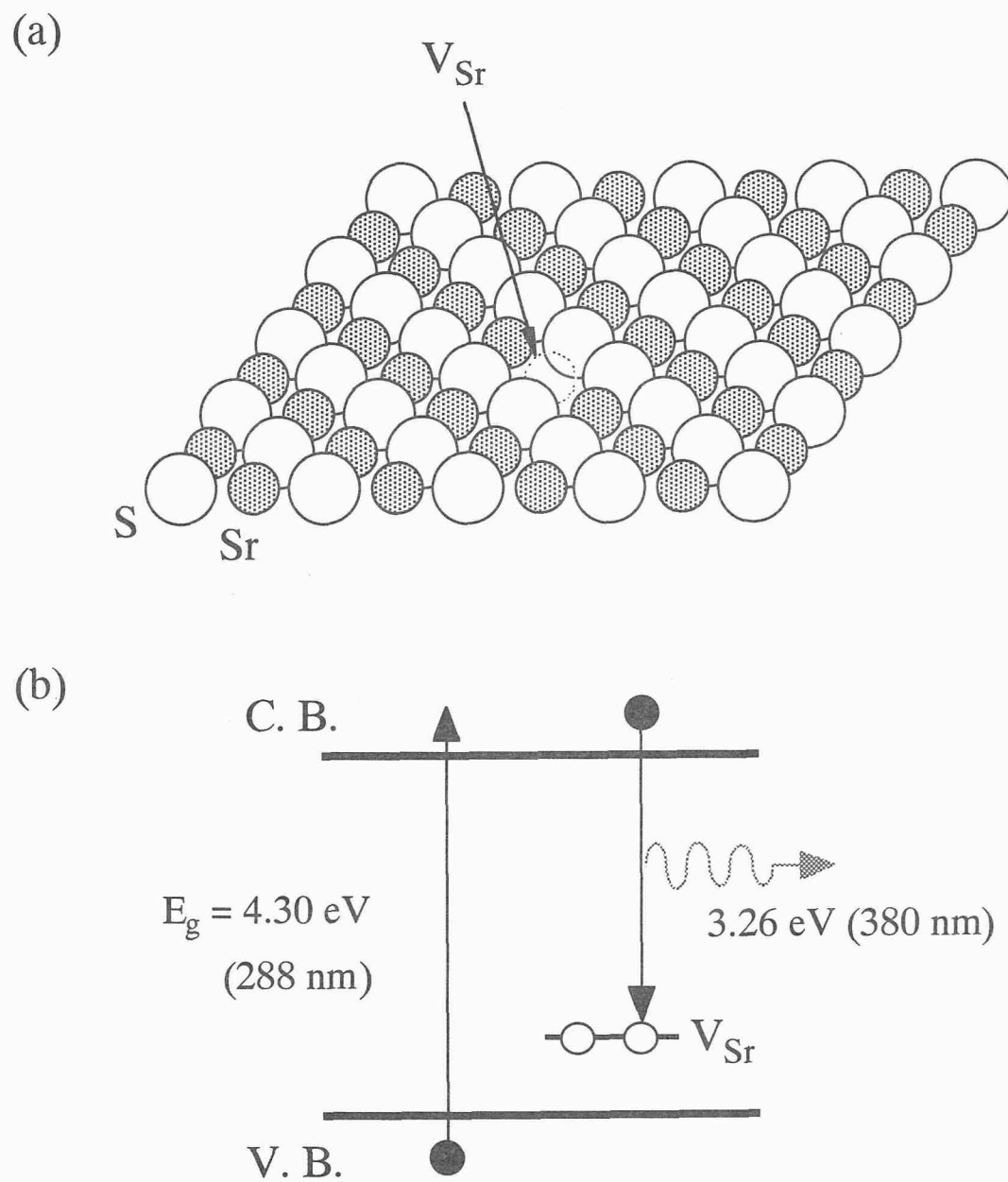


図 3-2-12 (a) SrS 母体内における孤立した Sr 欠陥の生成. (b) 孤立した Sr 欠陥に起因する励起-発光過程.

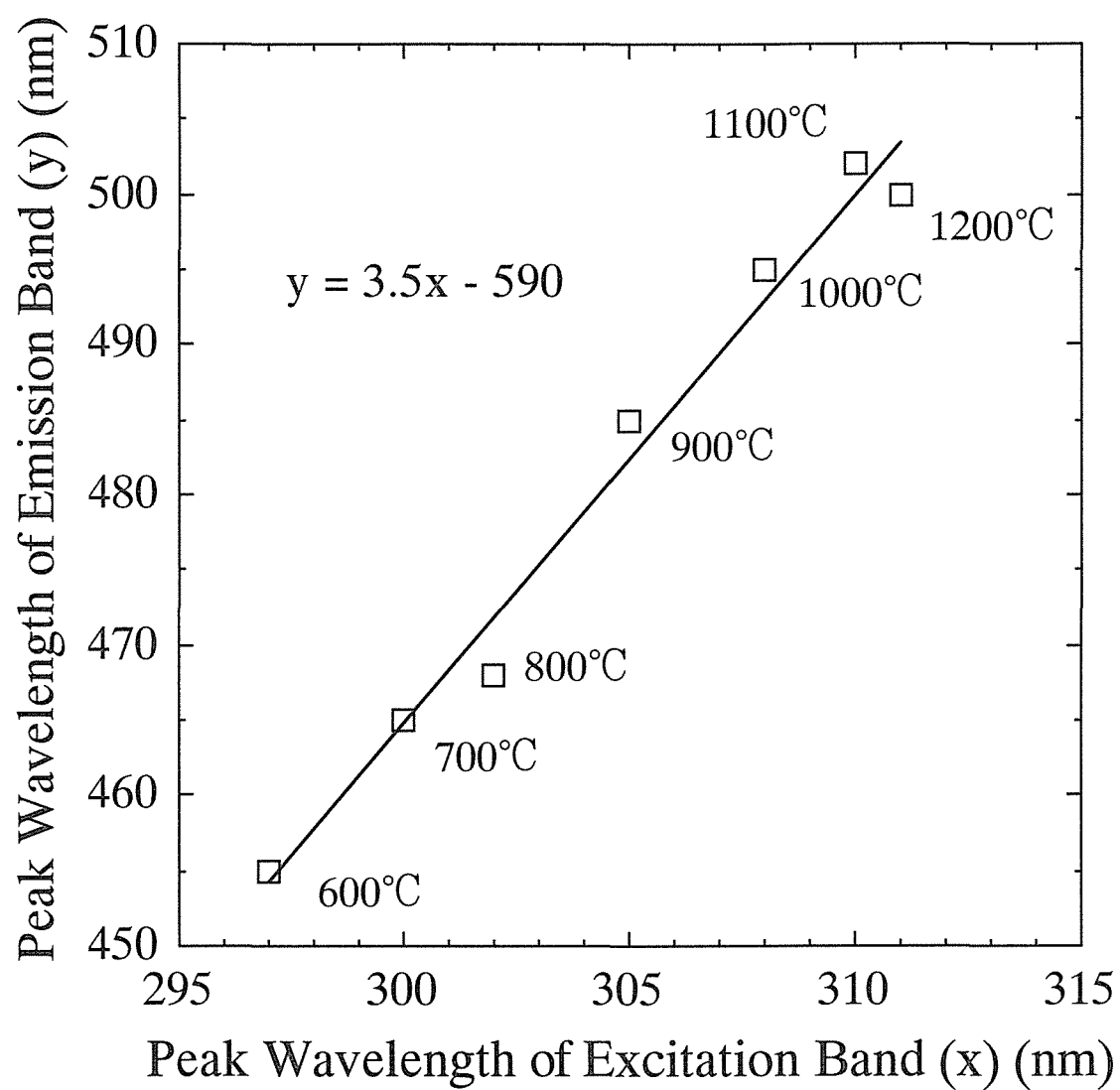


図 3-2-13 再焼成温度を変化させた SrS 粉末における励起帯のピーク (x) と発光帯のピーク (y) の相関



び  $V_{sr}-V_s$  (neutral) が、近接する  $V_s$  (double donor) の余剰電子を捕獲 [図 3-2-14(a)]、またはダブルアクセプタ準位の正孔と価電子帯の電子が置換 [図 3-2-14(c)] することにより生ずる。発光は、この電子が図 3-2-14(c) に示すような各準位間の励起・緩和過程を経て生じていると考えられる。電子は、伝導帯には遷移しないと思われる。なぜなら、もし遷移すれば、(i) で説明した 380 nm の発光も同時に観測される可能性があるからである。一方、 $V'_{sr}$  複合欠陥は、図 3-2-14(b) に示すように様々な  $V_{sr}$  の組み合わせが考えられる。欠陥準位は、このような状態の異なる複合欠陥により変動すると思われる。発光帯と励起帯が図 3-2-13 のように変化するのは、これが原因であると考えられる。特に、再焼成温度が高い場合には、 $V_{sr}$  の増加に伴って  $V'_{sr}$  複合欠陥が増加し、深い欠陥準位が多く形成されているものと推察される。

### (iii) SrS 母体のバンド間励起による 480～526 nm の発光

この発光は、再焼成温度を 900℃ 以上にした場合に観測される (図 3-2-7)。特に、Sr 欠陥が生成されやすい 1200℃ の再焼成温度にて長時間焼成した場合に、380 nm の発光の減少と共に、長波長側へのシフトと発光強度の増加が観測される (図 3-2-11)。また、この長波長シフトと発光強度の増加とともに、SrS の結晶性は悪くなる。以上より、再焼成時に、母体内に欠陥、特に Sr 欠陥が多く生成されることにより、図 3-2-15(a) に示すような複合欠陥、例えば  $V_{sr}$  が複合化した  $V'_{sr}$ 、 $V'_{sr}$  と  $V_s$  が複合化した  $V'_{sr}-V_s$ 、または  $V_{sr}$  が 3 つ以上複合化した  $V''_{sr}$  などが生成され、その複合欠陥が (iii) の発光に関与していると推測される。これらの複合中心は、欠陥同士の様々な結合の組み合わせが考えられるので、これに起因する欠陥準位は変動し、それに伴い、発光ピークも変化すると考えられる。

以上、(i)、(ii) および (iii) の 3 つの励起－発光過程を説明した。これらの 3 つの励起－発光過程は、いずれも SrS 母体内の欠陥 (Sr および S 欠陥) に起因することがわかった。また、3 つの過程において、SrS 母体内に最も多く欠陥が存在しているのは、(iii) の場合であり、続いて (ii)、(i) の順で欠陥が多いと考えられる。逆に、これらの発光を観測することにより、SrS 母体内の欠陥 (Sr および S 欠陥) の存在量の相対的な比較が可能であると考えられる。

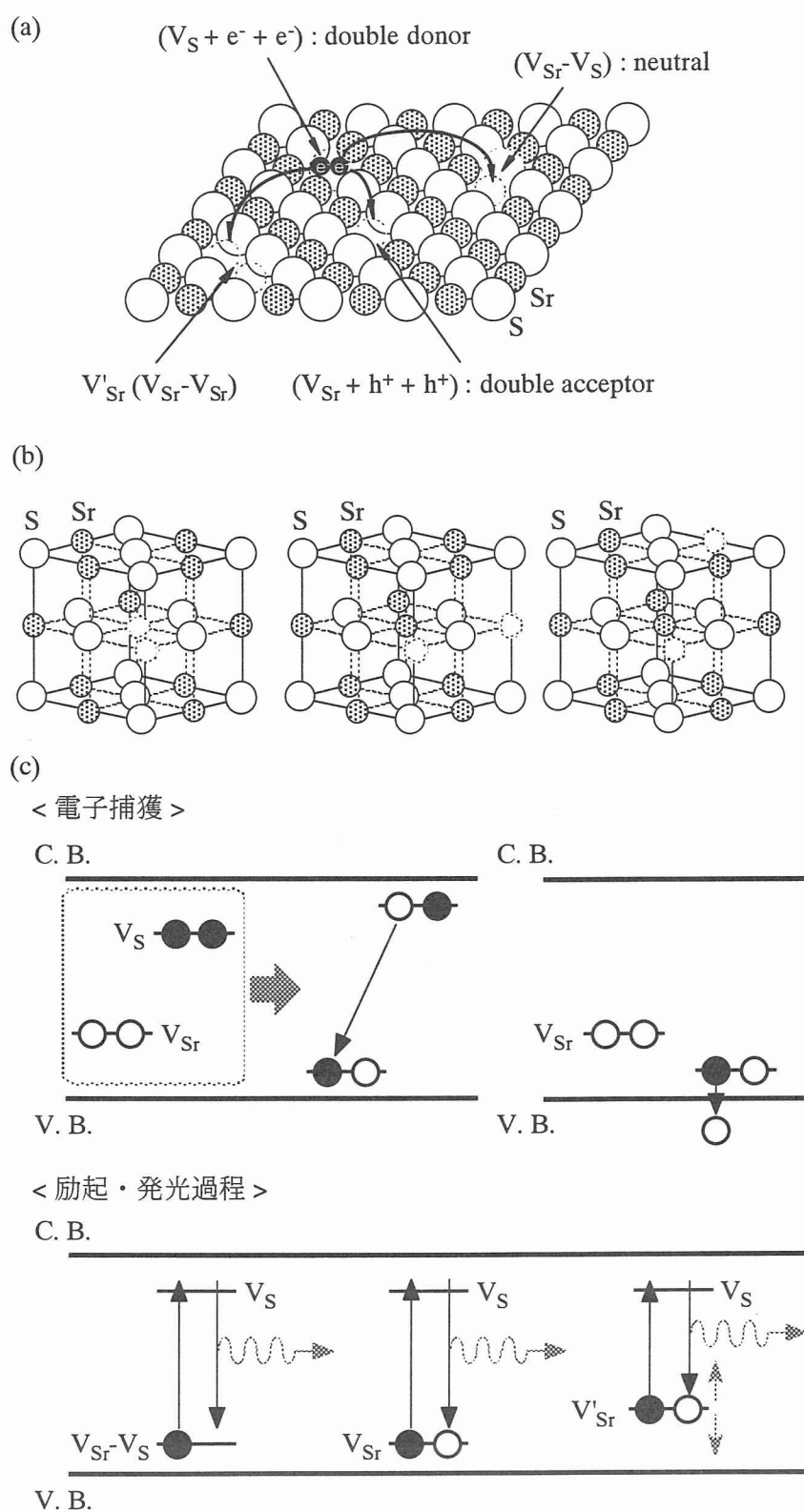


図 3-2-14 (a) SrS 母体内における様々な欠陥の生成と電子捕獲．(b)  $V'_{Sr}$  複合欠陥の組み合わせ．(c) F センターの電子捕獲と励起－発光過程．

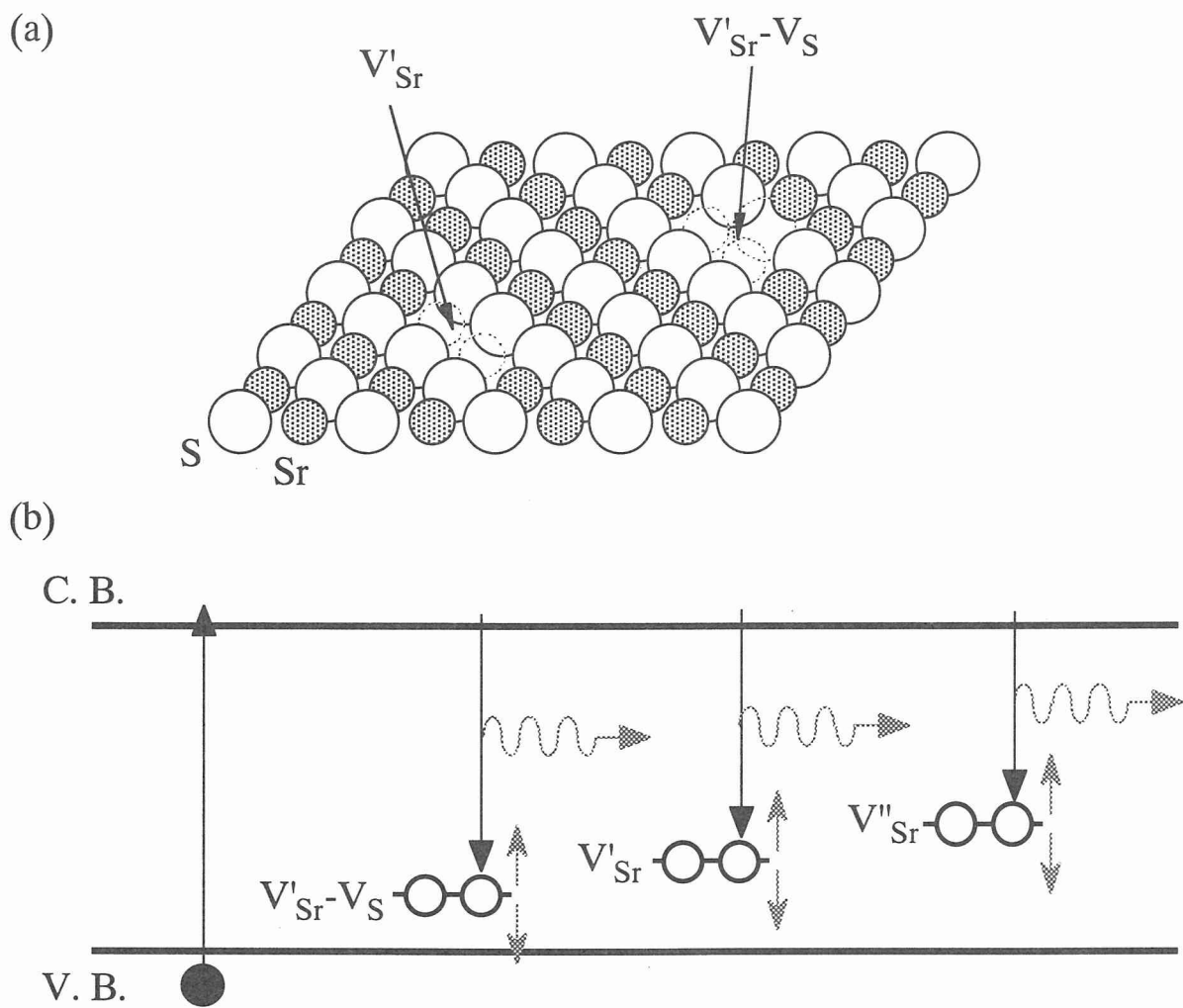


図 3-2-15 (a) SrS 母体内における複合欠陥の生成. (b) 複合欠陥に起因する励起-発光過程.

### 3-2-4. まとめ

本節では、硫化の度合の異なる SrS 粉末の作製、ならびに SrS 粉末の再焼成を行うことにより、SrS 母体自体の物性、特に再焼成温度に対する SrS の結晶性 (Sr と S の組成比) と母体自体の発光の変化を調べるとともに、SrS 母体自体の励起－発光過程の考察を行った。

硫化の度合の異なる SrS 粉末は、硫化 (焼成) の回数と焼成温度を 900 ～ 1180℃ と変化させることにより作製した。この結果、硫化の度合を高くする (硫化の回数の増加、焼成温度の上昇) ことにより、Sr 組成の小さい粉末が得られるとともに、母体からの PL 発光が観測された。一方、SrS 粉末を 300～1200℃ と変化させて再焼成することにより、SrS の結晶性と母体内の欠陥 (特に Sr 欠陥) に起因する発光が再焼成温度に依存していることがわかった。再焼成温度が 500～600℃ の場合に、SrS の結晶性が最も良く、かつ母体の発光が最も弱かった。また、再焼成温度を上昇させることにより、異なる発光帯の出現、ならびに発光強度の増加が見られ、母体内に点欠陥、特に Sr 欠陥が多く生成されている可能性が高いことがわかった。特に、1000℃ 以上の再焼成により、その傾向は顕著に現れた。SrS 母体からの発光として、次に示す 3 種類を提案した。

(i) SrS 母体のバンド間励起による 380 nm の発光

(ii) 297～311 nm 励起による 455～502 nm の発光

(iii) SrS 母体のバンド間励起による 480～526 nm の発光

これらの発光は、(i) が SrS 母体内に生成された孤立化した Sr 欠陥、(ii) が母体内の Sr 欠陥が関与した F センター、そして (iii) が母体内の複合欠陥に起因すると考えられる。以上の結果より、作製時に厳密な焼成温度を設定することにより、Sr や S 欠陥の生成を抑制し、かつ、化学量論比を満足する SrS 母体を作製することが可能であると考えられる。

### 3-3. SrS:Ce 粉末蛍光体

#### 3-3-1. 序

SrS:Ce 粉末蛍光体は、 $\text{SrCO}_3$  や  $\text{SrSO}_4$  などを還元 (硫化) することにより得られた SrS 母体粉末に付活剤、反応促進剤および電荷補償剤などを混合し、反応性ガスまたは不活性ガス雰囲気中において焼成することにより作製されるのが一般的である。

Keller らは、SrS に微量の Ce と  $\text{SrSO}_4$  (6%)、NaCl (6 %) を添加・混合し、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中にて  $1100^\circ\text{C}$ 、2 時間の焼成を行っている。<sup>(3-40)</sup> Yamashita らは、SrS 粉末に少量の  $\text{CeF}_3$  を添加し、 $\text{N}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  の混合ガス雰囲気中において、 $1000^\circ\text{C}$ 、50 分の焼成を行っている。<sup>(3-1)</sup>

参考までに、同じ IIa-VIb 族化合物である CaS を母体とした、CaS:Ce 粉末蛍光体の作製に関するいくつかの報告を記述する。Lehmann らは、CaS に  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  (Ce : 0.03%)、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Cl : 1%)、そして S を添加・混合し、Ar ガス雰囲気中にて、 $1200^\circ\text{C}$ 、2 時間焼成することにより CaS:Ce,Cl 粉末蛍光体を得ている。<sup>(3-41)</sup> Pandey らは、CaS に  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$  と  $\text{CaCl}_2$  を添加し、 $1270\text{ K}$  ( $997^\circ\text{C}$ ) で 1 時間、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気にて焼成を行っている。<sup>(3-42)</sup> Ogawa らは、CaS に  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  (Ce : 0.1 or 1 mol%)、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2 mol%) を添加し、 $1150^\circ\text{C}$  で 2 時間、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中で作製している。<sup>(3-43)</sup>

いずれの場合においても、NaCl や  $\text{NH}_4\text{Cl}$  などの反応促進剤を添加して、焼成されている。反応促進剤の添加は、結晶粒子の増大や発光中心の付活などに影響を及ぼすだけでなく、添加する化合物の種類や濃度、焼成条件により、粒径などまったく異なった粉末蛍光体が生成される。<sup>(3-44~46)</sup> 本節の 3-3-2 項および 3-3-3 項では、このような反応促進剤用いずに、最も単純な系である Sr、S、および Ce から構成される SrS:Ce 粉末蛍光体を作製し、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化を促進させるにはどのような作製条件または原材料 (母体材料) が必要であるのかに関して議論を行う。具体的には、3-3-2 項では、単純な系 (Sr, S, Ce) における  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化条件を検討し、3-3-3 項では、その活性化条件下における  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込まれ方を Ce の添加濃度を変化させることにより調べる。また、Ce の最適添加濃度についても検討を行う。

また、3-3-4 項では、 $\text{Ce}^{3+}$  と  $\text{Sr}^{2+}$  が置換する際に生ずる価数の不一致を解消するために、

電荷補償剤を添加した場合について検討を行う。本論文では、イオン半径の異なる 4 種類のアルカリ金属元素を電荷補償剤として用い、それぞれのアルカリ金属を添加した場合の SrS:Ce の結晶性ならびに発光効率の改善に関して議論を行う。

### 3-3-2. SrS 格子中への $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の活性化条件

本項では、単純な系 (Sr, S, Ce) で構成された SrS:Ce 粉末蛍光体を作製し、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化条件を検討する。出発材料の SrS 母体粉末と焼成温度に着目した。出発材料の SrS 母体粉末として、図 3-2-1 に基づいて作製した Sr と S の組成比の異なる 3 種類の粉末 [SrS(900°C, 1st)、SrS(1000°C, 2nd) および SrS(1180°C, 3rd)] を使用した。これらの SrS 粉末における Sr、S 組成や不純物濃度、表面 SEM (Scanning Electron Microscope) 像、X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) パターンおよび PL (Photoluminescence) スペクトルはそれぞれ、表 3-2-1、図 3-2-2、図 3-2-3 および図 3-2-4 に示した通りである。一方、焼成温度は、900 または 1200°C とした。900°C とは、3-2 節で説明したように、固相反応が活発ではなく、かつ、Sr 欠陥の過剰な生成が見られない温度である。これに対して、1200°C は、活発な固相反応が生じ、過剰な Sr 欠陥の生成が予想される温度である。

SrS:Ce 粉末蛍光体の作製方法を説明する。先に示した異なる Sr / S 組成比を有する SrS 母体粉末に  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  粉末 (高純度化学、Purity : 3N) と S 粉末 (フルウチ化学、Purity : 6N) を添加・混合し、Ar ガス雰囲気中にて、900 または 1200°C で 2 時間の焼成を行った。昇温速度は 20°C/min. とし、自然冷却法により試料を冷却した。Ce の添加濃度は 0.2 mol% に固定した。

まず、XRD 測定により SrS:Ce 粉末蛍光体の結晶性を調べた。すべての試料において、SrS の rocksalt 構造に起因する回折線のみ観測された。図 3-3-1 に SrS(1180°C, 3rd) 粉末を出発材料とし、1200°C にて焼成を行った SrS:Ce 粉末蛍光体の XRD パターンの結果を示す。挿入図には、3 種類の SrS 出発母体粉末、および作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における 29° 付近に見られる SrS の (200) 面に起因する回折ピークの半値幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) を示す。挿入図を見ると、焼成温度が 900°C の場合には、いずれの母体粉末を用いた場合においても、出発母体材料よりも半値幅が広くなり、結晶性が悪くな

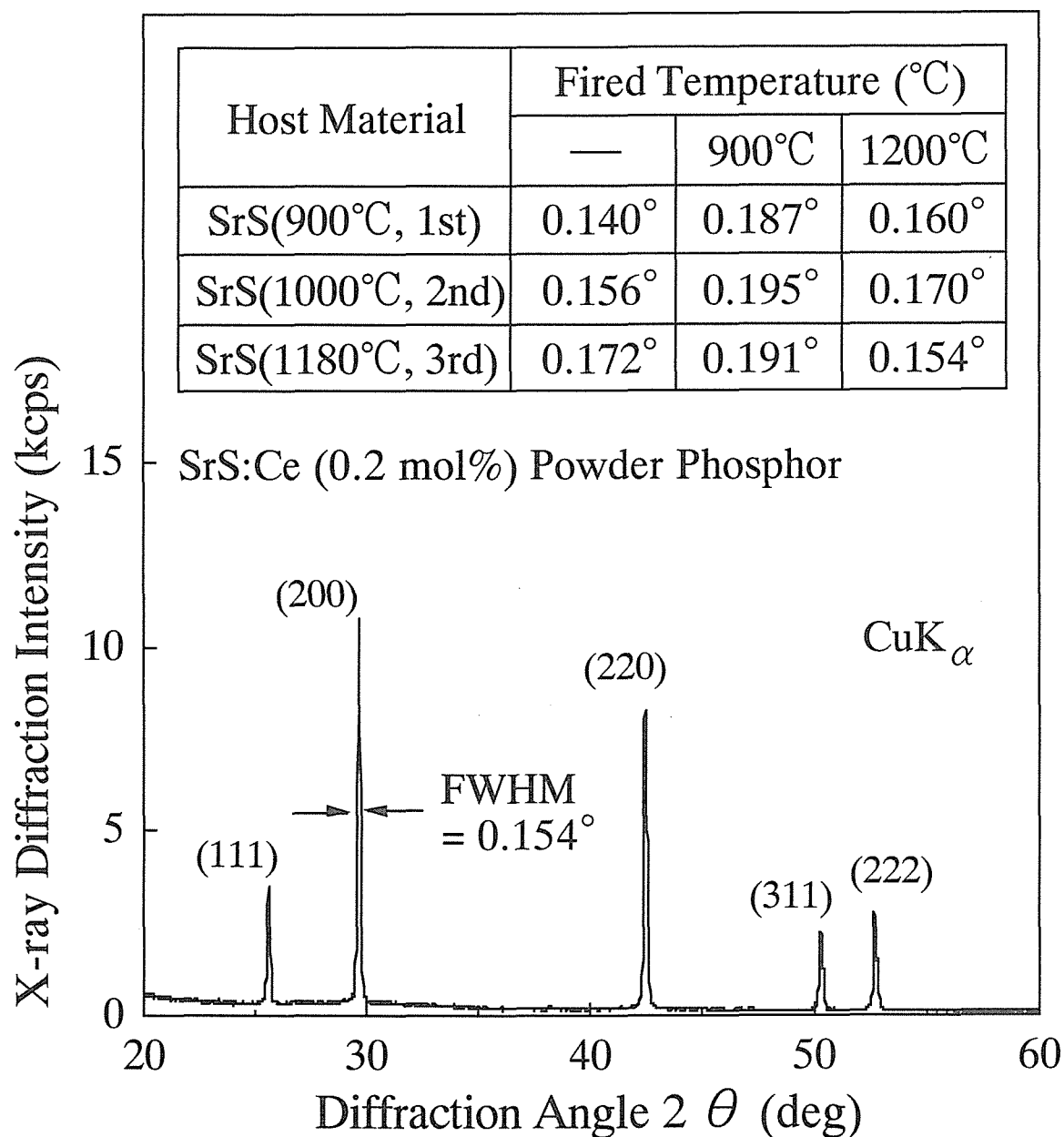


図 3-3-1 SrS(1180°C, 3rd) 粉末を出発材料として 1200°C で焼成を行った SrS:Ce 粉末蛍光体の XRD パターン．挿入図は，3 種類の SrS 出発母体粉末，および作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における 29° 付近に見られる SrS の (200) 面に起因する回折ピークの半値幅 (FWHM) を示す．X 線源は CuK $\alpha$  線を用いた．

っていることが示唆される。一方、1200°C の焼成を行うと、いずれの母体を用いた場合においても、900°C の焼成を行った場合よりも半値幅は狭くなる。しかし、出発材料が SrS(900°C, 1st) と SrS(1000°C, 2nd) の場合には、1200°C の焼成を行った粉末蛍光体の半値幅は、出発材料のそれよりも広い。これに対して、出発材料に SrS(1180°C, 3rd) を用いた場合には、1200°C の焼成を行うことにより、出発材料の半値幅よりも狭くなり、結晶性が良くなっていることが示唆される。

続いて、同粉末試料における PL 特性の検討を行う。図 3-3-2 は、出発材料に SrS(1000°C, 2nd) を用いた場合、図 3-3-3 は、SrS(1180°C, 3rd) を用いた場合の SrS:Ce 粉末蛍光体における PL および PL 励起スペクトルである。なお、それぞれの出発母体におけるスペクトルも示す。図 3-3-2 の SrS(1000°C, 2nd) 粉末のみ 10 倍にしてスペクトルを示している。測定は室温条件下において行った。

図 3-3-2 を見ると、900°C にて焼成を行った試料では、励起帯のピークが 258 nm (4.81 eV) に観測される。また、258 nm 励起により、発光ピークが 486 nm (2.55 eV) に位置し、長波長側に裾を引くようなスペクトルが得られる。励起帯のピーク波長が出発母体のそれと異なっていることから、この発光は、SrS 母体のバンド間励起による Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 5d-4f 内殻遷移に起因すると考えられる。しかし、その発光強度は非常に小さい。一方、1200°C の焼成を行うと、PL 励起スペクトルより、274 nm (4.52 eV) をピークとする SrS 母体のバンド間励起 (間接励起) に起因する励起帯と 432 nm (2.87 eV) をピークとする Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 4f-5d 励起 (直接励起) に起因する励起帯の 2 つが観測される。<sup>(3-2)</sup> 274 nm 励起により、490 nm (2.53 eV) をピークとし、長波長側に裾を引くようなスペクトルが得られる。この発光も、Ce<sup>3+</sup> 発光中心に起因する発光であると考えられる。このスペクトルのピーク強度は、900°C で焼成を行った試料のそれと比較して、約 6.5 倍に増加する。また、Ce<sup>3+</sup> の発光以外にも 380 nm (3.26 eV) に小さな発光帯が観測される。これは、前節で説明した 1200°C の焼成を行うことにより生成される Sr 欠陥に起因する発光であると思われる。一方、432 nm 励起により、480 nm をピークとする理想的な SrS:Ce の発光 [5d(<sup>2</sup>T<sub>2g</sub>)-4f(<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>), 4f(<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)] が観測される。<sup>(3-1~3)</sup> Sr、S 組成や SrS 母体自体の発光強度がほぼ同じであった SrS(900°C, 1st) を出発母体材料とした場合においても、図 3-3-2 と同様の結果が得ら



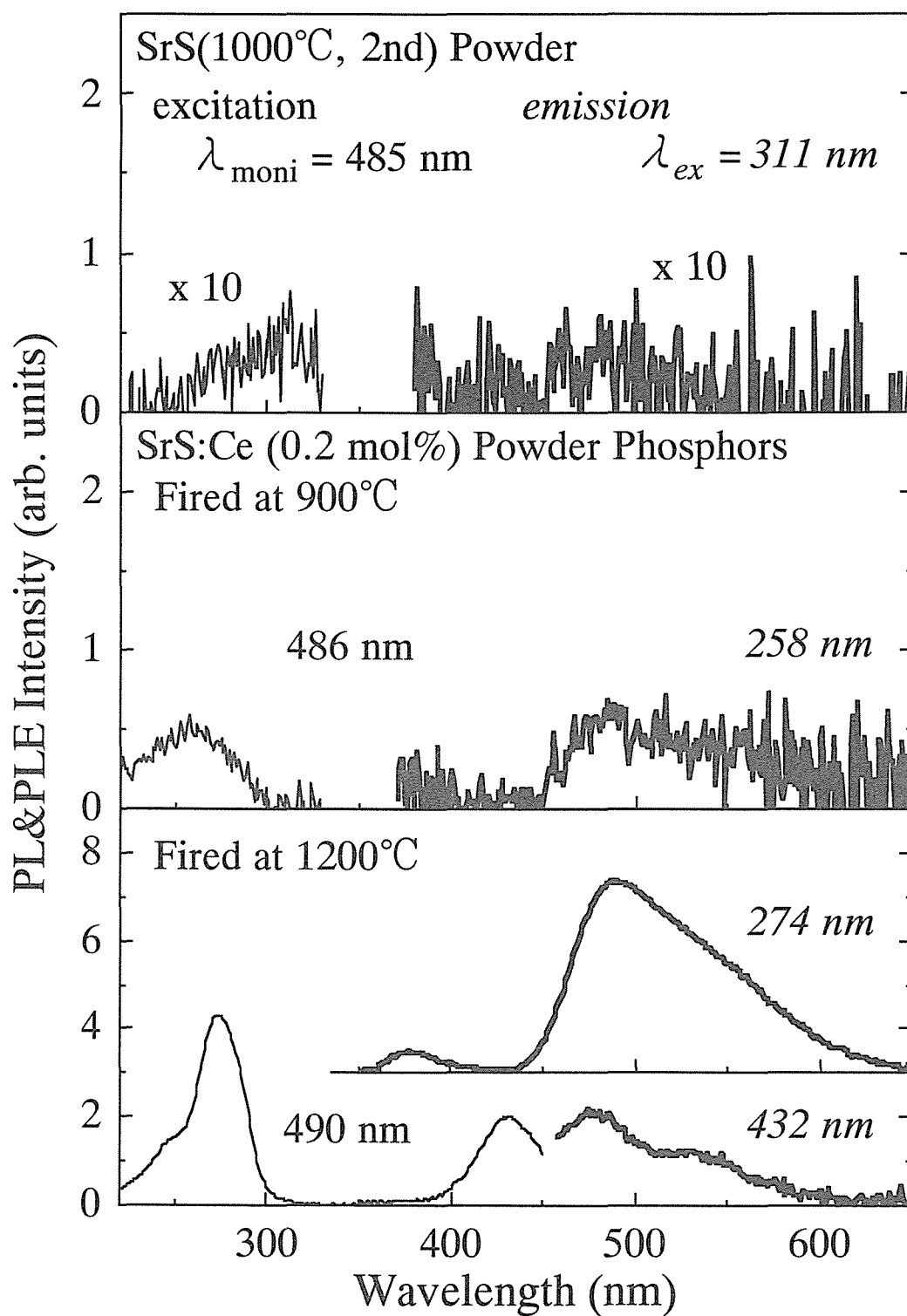


図 3-3-2 出発母体に SrS(1000°C, 2nd) を用いて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における PL および PL 励起スペクトル．参考として，SrS(1000°C, 2nd) 出発母体のスペクトルも示す．室温条件下において測定を行った．

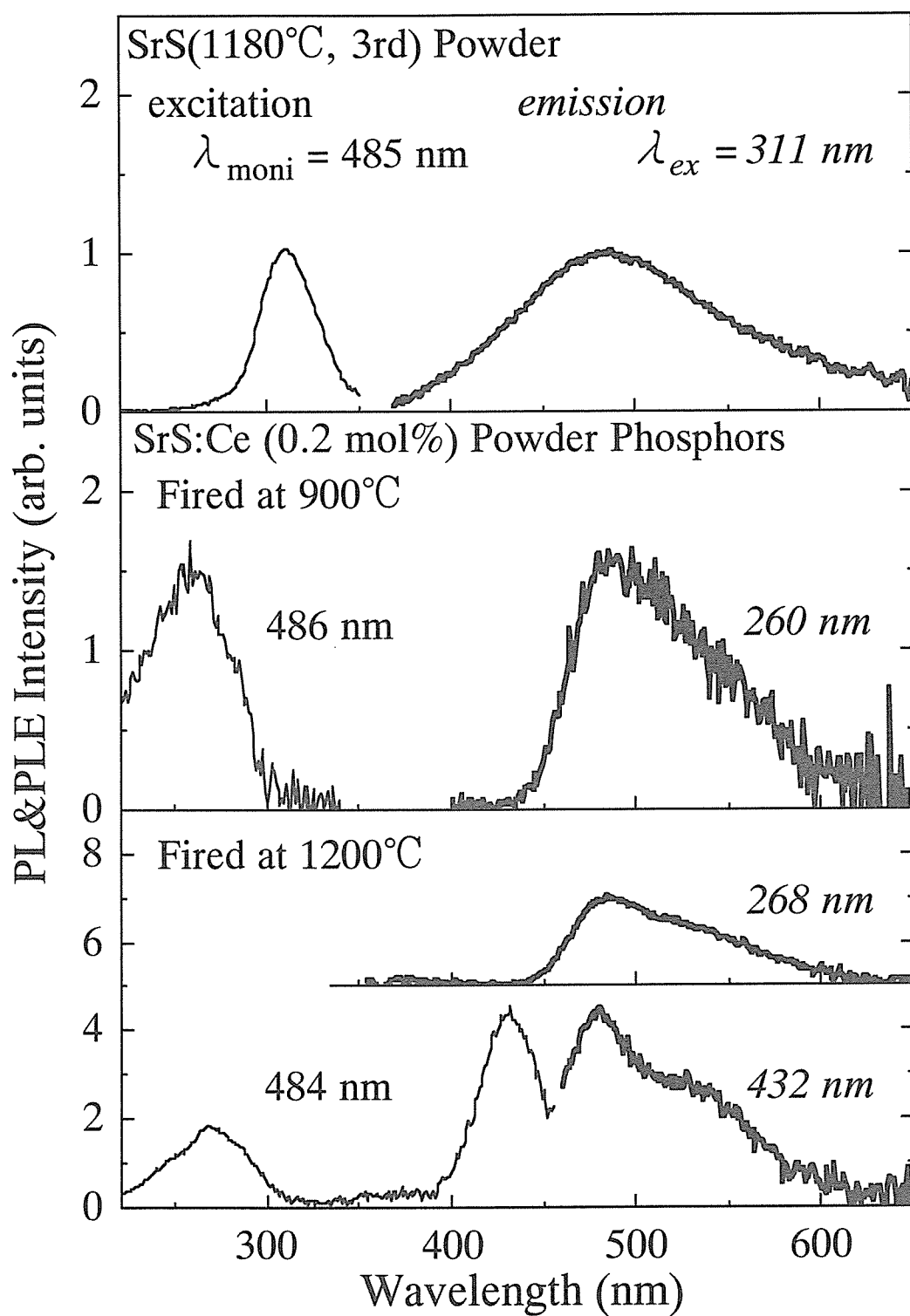


図 3-3-3 出発母体に SrS(1180°C, 3rd) を用いて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における PL および PL 励起スペクトル．参考として，SrS(1180°C, 3rd) 出発母体のスペクトルも示す．室温条件下において測定を行った．

れた。

次に、図 3-3-3 の 900°C の焼成を行った粉末試料の PL 励起スペクトルを見ると、励起帯が 260 nm (4.77 eV) に観測される。260 nm 励起により、486 nm (2.55 eV) をピークとするブロードな発光スペクトルが得られる。一方、1200°C の焼成を行った試料は、図 3-3-2 の 1200°C の焼成を行った試料と同様に、間接励起帯と直接励起帯が観測される。間接励起帯のピークである 268 nm (4.63 eV) において励起を行うと、484 nm をピークとするブロードな発光が観測され、Ce<sup>3+</sup> の直接励起 (432 nm) を行うと、480 nm をピークとする理想的な Ce<sup>3+</sup> の発光が得られる。<sup>(4-1~3)</sup>

出発母体の SrS(1000°C, 2nd) 粉末と SrS(1180°C, 3rd) 粉末の大きな違いは先述したように Sr/S 組成比、すなわち母体内における Sr 欠陥の存在量である。前者が Sr 欠陥が少なく、後者が多い。その存在量の違いは、表 3-2-1 より添加した Ce 濃度と同程度であると思われる。固相反応が活発でなく、主に結晶粒子の表面で反応が生じていると予想される 900°C の焼成では、Sr 欠陥の少ない SrS(1000°C, 2nd) を母体とした場合に比べて、Sr 欠陥の多い SrS(1180°C, 3rd) を母体とした場合の方が、発光が約 2.4 倍 (ピーク強度において比較) 強く、SrS 格子中に Ce<sup>3+</sup> 発光中心が多く付活されているものと推測される。また、いずれの試料においても Ce<sup>3+</sup> の直接励起帯が観測されていないことから、付活された Ce<sup>3+</sup> の量は少なく、それらは SrS 粒子の表面付近に存在しているものと考えられる。これに対して、固相反応が活発な 1200°C における焼成では、SrS(1000°C, 2nd) を出発母体とした場合には、間接励起による発光が支配的であるが、SrS(1180°C, 3rd) を出発母体とした場合には、Ce<sup>3+</sup> 直接励起による発光が支配的である。Ce<sup>3+</sup> 直接励起による発光は、SrS(1000°C, 2nd) を出発母体とした場合に比べて、SrS(1180°C, 3rd) を出発母体とした場合に約 2.2 倍 (ピーク強度による比較) 強い。また、間接励起による発光は、直接励起の場合とは逆に SrS(1000°C, 2nd) を出発母体とした場合が約 2.2 倍 (ピーク強度による比較) 強い。つまり、SrS(1000°C, 2nd) を出発母体にした場合には SrS 粒子の表面付近に、SrS(1180°C, 3rd) を母体にした場合には SrS 粒子の内部に Ce<sup>3+</sup> 発光中心が多く付活されているものと考えられる。以上の結果より、Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子中への付活には、SrS 母体内の Sr 欠陥が大きく関与していると考えられる。Sr 欠陥の生成が活発ではない焼成

条件 (900°C の場合) においては、出発母体の Sr 欠陥の存在量が多い場合に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心がより多く付活される。また、Sr 欠陥の生成が活発な焼成条件 (1200°C の場合) においては、もし、出発母体に存在する Sr 欠陥の量が多ければ、そのサイトに容易に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が取り込まれ、さらに、SrS 粒子の再構成により蛍光体粒子の内部へ  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が取り込まれると考えられる。一方、出発母体に Sr 欠陥が少ない場合には、焼成時に Sr 欠陥が生成された後に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が SrS 格子中に取り込まれるために、蛍光体表面に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が多く分布すると推測される。

次に、母体内における Sr 欠陥の生成と、それに伴う間接励起帯のピーク波長の変化に関して論ずる。900°C で焼成した試料は、いずれの母体を用いた場合においても、260 nm 付近に励起帯のピークがある。これらの試料は、SrS 母体中に Sr 欠陥が少ないと考えられる。一方、1200°C で焼成した場合には、SrS(1000°C, 2nd) を出発母体とした場合には、間接励起帯のピークは 274 nm、SrS(1180°C, 3rd) を母体とした場合には 268 nm に存在する。いずれの励起帯も、900°C の焼成の場合よりも、ピーク波長は長波長側に位置する。1200°C の焼成を行った試料は、900°C で焼成した試料よりも Sr 欠陥が多いと考えられる。また、SrS(1000°C, 2nd) を母体として 1200°C の焼成を行った場合にのみ、間接励起による 380 nm の Sr 欠陥に起因する発光が観測される。つまり、間接励起帯の長波長側へのシフトは、SrS 粒子の表面付近に Sr 欠陥の存在量が多い場合に生じると考えられる。逆に、間接励起帯のピーク波長を観測することにより、SrS 格子中に生成されている Sr 欠陥の相対的な評価ができると思われる。

最後に、PL スペクトルの長波長シフトに関して少し触れておく。図 3-3-2(a), (b) より、SrS(1000°C, 2nd) を母体として 1200°C で焼成を行った試料の PL ピーク波長は、SrS(1180°C, 3rd) のそれよりも長波長側に位置 (6 nm) し、かつ、間接励起の PL ピーク波長は、直接励起のそれよりも長波長側に位置する。これは、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の周りに Sr 欠陥が存在していることが原因であると思われる。これに関しては、3-3-3 項において詳しく説明する。

本実験により、単純な系 (Sr, S, Ce) から構成される SrS:Ce 粉末蛍光体において、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が SrS 格子中に多く取り込まれるには、SrS 結晶内の Sr 欠陥の存在量が最も重要

であることがわかった。出発母体として Sr 欠陥が多い母体を用いることにより、焼成温度が低い場合 ( $\sim 900^{\circ}\text{C}$ ) においてでさえ、SrS 格子中に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が取り込まれる。一方、出発母体として Sr 欠陥の少ない SrS 粉末を用いた場合においても、焼成温度を高く設定すること ( $1000^{\circ}\text{C}$   $\sim$ ) により、SrS 母体に Sr 欠陥が生成されるとともに  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が取り込まれる。つまり、Sr 欠陥が多く存在する出発母体を用いること、または Sr 欠陥が生成されやすい高い焼成温度を採用することが、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化のための重要な鍵となる。

### 3-3-3. $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の取り込みと最適濃度

3-3-2 項において、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込みが、SrS 結晶中の Sr 欠陥の存在量かつ生成量に依存することを示したが、一体、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心は SrS 格子中にどのように取り込まれ、また、どの程度取り込まれるのであろうか。SrS:Ce 粉末蛍光体、かつ SrS:Ce 薄膜 EL 素子において、高い発光効率を得るためには、SrS 格子中に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が多く取り込まれることが必要である。同時に、八面体対称性の保たれた  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d(^2T_{2g})$ - $4f(^2F_{5/2}, ^2F_{7/2})$  遷移による理想的な青緑色発光も要求される。

SrS 母体中における Ce の取り込み量に関する検討が Huttli らにより行われている。<sup>(3-16)</sup> 彼らは、SrS:Ce,Na 粉末蛍光体において Ce 添加濃度に対する Ce の 3 価としての付活量を、電子常磁性共鳴 (EPR : Electron Paramagnetic Resonance) 法の評価を行うことにより調べ、Ce 添加濃度が 0.2 at% までは、ほとんどすべての Ce が 3 価の陽イオンとして付活され、0.4 at% 以上の添加濃度では 3 価としての Ce の付活が飽和することを示している。また、Ce を過剰に添加した場合の SrS 母体内における  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の取り込まれ方 (存在状態) に関して記された文献がいくつか見られる。Huttli らは、Ce 濃度を 0.01 $\sim$ 1.0 at% まで変化させた SrS:Ce,Na 粉末蛍光体を作製し、それらの減衰時間を調べ、Ce 直接励起の場合には、Ce 濃度が 0.7 at% 以上において Ce 同士の相互作用により減衰時間が短くなり、<sup>(3-3)</sup> SrS 母体のバンド間励起を介した場合には、Ce 濃度 0.1 at% にて減衰時間が飽和し、それ以上の添加により短くなることを示している。<sup>(3-16)</sup> Warren らは、Ce 濃度を 450 (0.04 mol%) $\sim$ 7500 (0.64 mol%) ppm まで変化させた SrS:Ce 粉末蛍光体の EPR 信号を観測する

ことにより、Ce の添加濃度の増加に伴い、立方対称な  $\text{Ce}^{3+}$  に起因する EPR 信号の線幅が広がると共に、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  または  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  などの軸対称な  $\text{Ce}^{3+}$  に起因する EPR 信号が増加することを示している。<sup>(3-6)</sup> Kreissl も、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体の EPR 信号を観測し、ほぼ同様の結果を得ている。<sup>(3-47)</sup>

本項では、 $\text{SrS}$  格子中における  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の活性化条件を満たす作製方法を用いて、Ce の添加濃度を変化させた  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体を作製し、Ce 発光中心の  $\text{SrS}$  格子中への取り込まれ方、 $\text{Ce}^{3+}$  の複合中心の生成による発光スペクトルの変化、および Ce 発光中心の最適添加濃度について検討を行う。

### 3-3-3-1. $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の取り込み

試料の作製方法について説明する。Ce の添加濃度を変化させた  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体は、 $\text{SrS}$ ( $1000^{\circ}\text{C}$ , 2nd) 粉末に、 $\text{Ce}_2\text{S}_3$  粉末 (高純度化学、Purity : 3N) そして S 粉末 (フルウチ化学、Purity : 6N) を混合し、Ar 雰囲気中、 $1200^{\circ}\text{C}$  にて 2 時間焼成することにより作製を行った。Ce の添加濃度は 0.02~8.0 mol% と変化させた。昇温速度は  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . とし、自然冷却法により冷却した。

表 3-3-1 に ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析により測定した、焼成前に添加した Ce 濃度に対する焼成後の  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体中の Ce 濃度を示す。これを見ると、添加濃度と分析濃度は、ほぼ一致していることがわかる。添加濃度と分析濃度の間に見られるわずかな違いは、作製時における誤差が主であると考えられる。

図 3-3-4 に Ce 添加濃度を変化させた場合の  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体における表面 SEM 像を示す。これを見ると、Ce 添加濃度を高くすることにより、焼成過程において再構成されたとと思われる  $\text{SrS}$  粒子 (小さい粒状の粒子) が若干増加しているが、Ce の添加濃度が 8.0 mol% の場合においても、出発母体に依存する粒子が数多く見られる。すなわち、高濃度の Ce を添加しても、固相反応はあまり活発化されることはないと思われる。

図 3-3-5 に得られた試料における XRD パターンの測定結果を示す。縦軸は log スケールで示している。すべての試料において、 $\text{SrS}$  の rocksalt 構造に起因する各回折線が観測される。ここで、 $29^{\circ}$  付近に観測される (200) 面に起因する回折線に注目し、その回折線

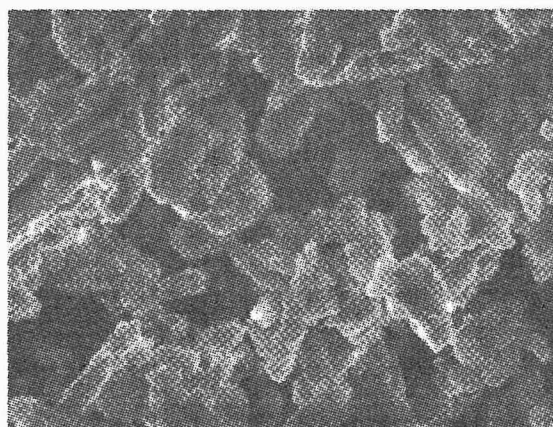
表 3-3-1 Ce の添加濃度と ICP 発光分析法により分析した SrS:Ce 粉末蛍光体中の Ce 濃度

Doping Ce conc. (mol%)	Analized Ce conc. (at.%)
0.02	0.03
0.05	0.04
0.1	0.10
0.2	0.20
0.3	0.29
0.5	0.50
1.0	0.94
2.0	1.93
4.0	3.71
8.0	7.49

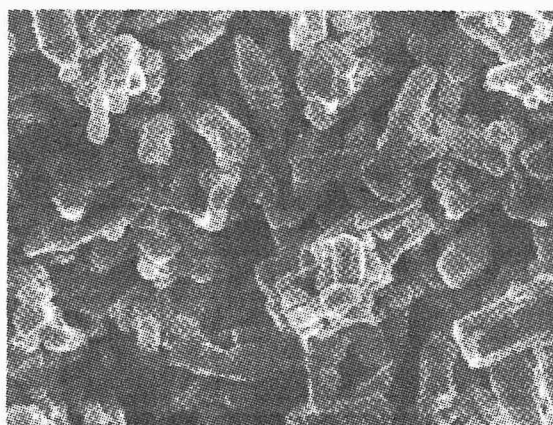
5  $\mu$ m



[a] SrS(1000°C, 2nd) Host Material



[b] SrS:Ce (0.02 mol%)



[c] SrS:Ce (8.0 mol%)

図 3-3-4 [a] 出発母体として使用した SrS 粉末, および Ce 添加濃度を [b] 0.02 または [c] 8.0 mol% とした場合の SrS:Ce 粉末蛍光体における表面 SEM 像 (Top View)



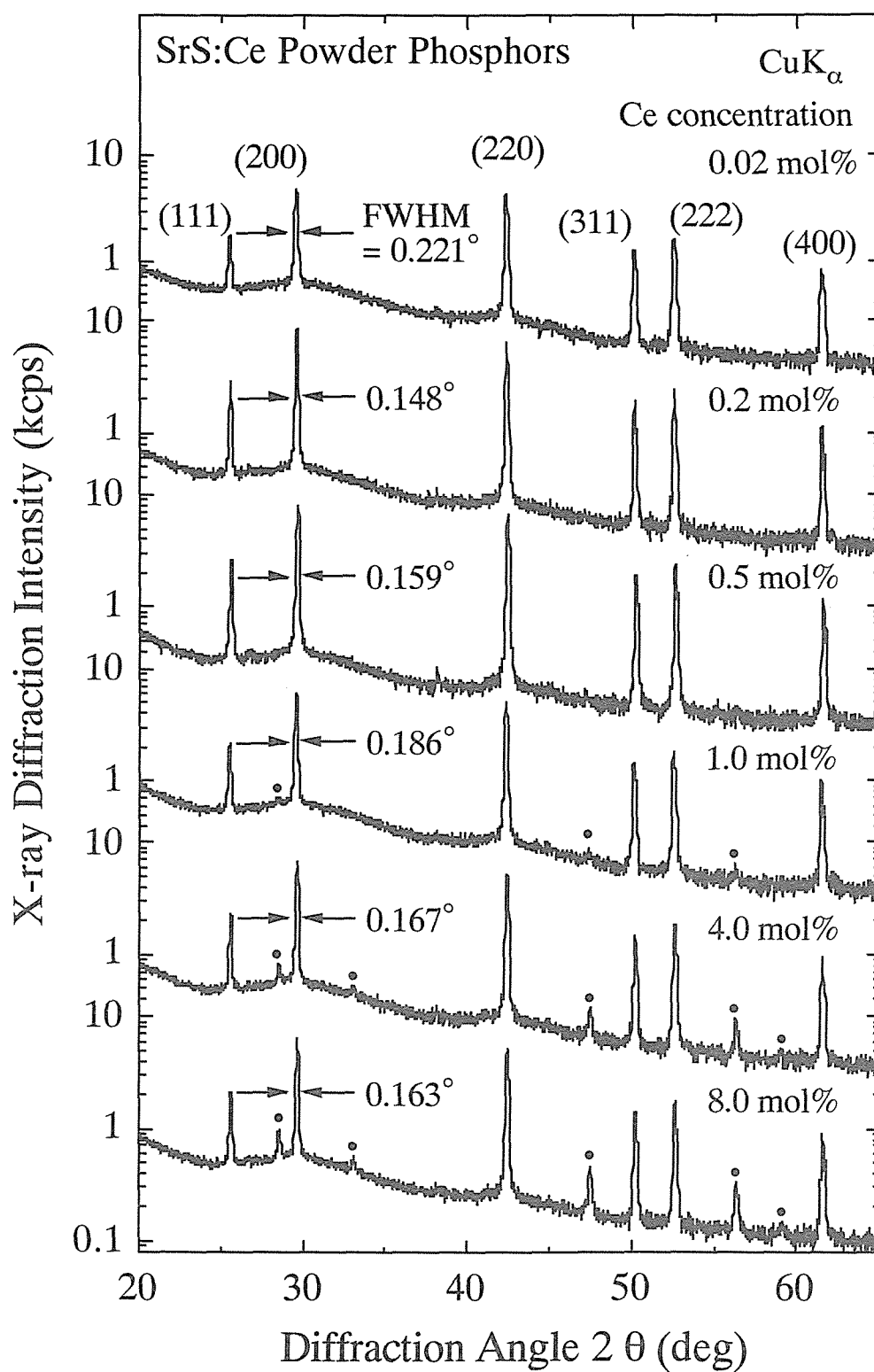


図 3-3-5 Ce の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における XRD パターン．縦軸は log スケールとした．●は CeO<sub>2</sub> に起因する回折線である．X 線源は CuK<sub>α</sub>とした．

における回折強度ならびに半値幅 (FWHM) の Ce 添加濃度依存性を調べた。その結果を図 3-3-6 に示す。この図を見ると、半値幅と回折強度は、Ce 添加濃度が 0.2 mol% と 1.0 mol% を境にして次に示すような傾向がある。半値幅は、Ce 添加濃度が 0.02~0.2 mol% の間では、Ce 濃度を高くすることにより狭くなり、0.2~1.0 mol% の間では広く、1.0 mol% 以上では再び狭くなる傾向にある。Ce 添加濃度が 0.2~0.5 mol% の場合では、出発母体の SrS(1000°C, 2nd) 粉末の半値幅 ( $0.162^\circ$ ) よりも狭い値が得られている。一方、回折強度の増減は、半値幅のそれとほぼ逆の傾向にある。また、図 3-3-5 より、Ce 添加濃度が 1.0 mol% 以上の試料において、 $\text{CeO}_2$  に起因する回折ピークが観測される。以上の結果より、Ce を 0.2~0.3 mol% 添加した場合に、最も結晶性が良い粉末蛍光体が得られていると考えられる。

続いて、PL 特性の結果を示す。図 3-3-7 に室温条件下における PL スペクトルを示す。励起光源に重水素ランプを用い、励起波長は SrS 母体のバンド間励起に相当する 275 nm とした。スペクトルを見ると、大きく分けて 2 つの発光が観測される。380 nm をピークとする SrS 母体の Sr 欠陥に起因する発光と、440~650 nm に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d \rightarrow 4f$  ( $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$ ) の内殻遷移によるブロードな発光が観測される。Ce 添加濃度が 0.02 mol% の場合のスペクトルを見ると、Sr 欠陥に起因する発光が支配的であることがわかる。Ce 濃度を 0.2 mol% に増加することにより、380 nm の発光が約 9 分の 1 になり、代わりに  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心に起因する発光が約 2 倍強くなる。さらに、Ce 濃度を 0.5 mol% に増加することにより、ピーク波長はほとんど変化することなく、 $\text{Ce}^{3+}$  の発光のみが約 1.5 倍強くなる (Ce 濃度 0.2 mol% と比較)。Ce を 0.5 mol% より多く添加することにより、スペクトルの長波長側へのシフトが見られる。発光強度に関しては、Ce 添加濃度が 4.0 mol% において最も高く、そのピーク強度は Ce 添加濃度が 0.2 mol% の場合と比較して、約 8 倍大きい。また、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $4f$ - $5d$  直接励起を行った場合においても、Ce 添加濃度が 4.0 mol% の場合に最も発光強度が大きく、蛍光体内部への  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の取り込み量が最も多いことがわかった。

次に、モニター波長を 478 nm とした場合の PL 励起スペクトルについて結果を示す。すべての PL 励起スペクトルにおいて、275 nm 付近をピークとする SrS 母体のバンド間励

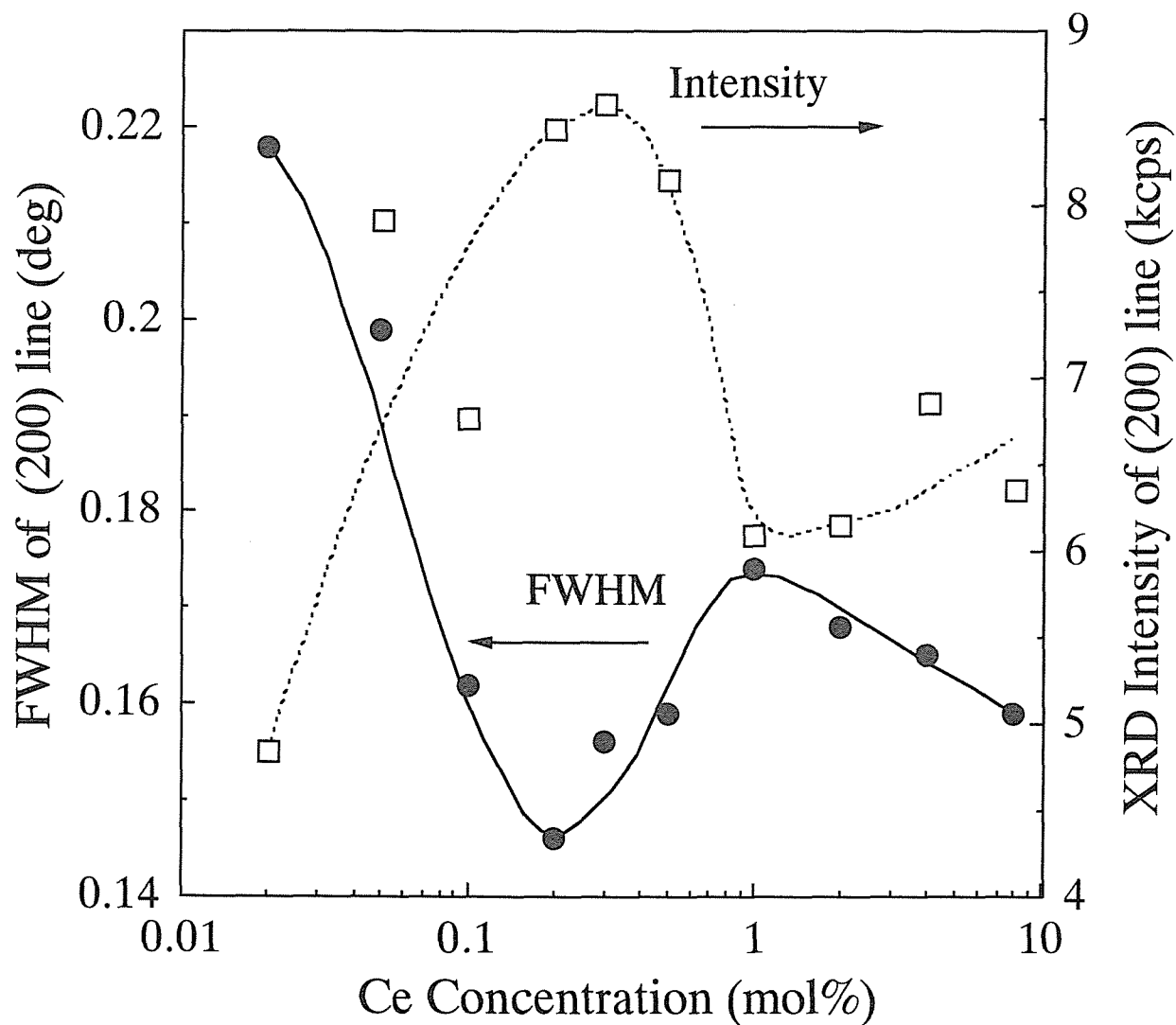


図 3-3-6 XRD パターン (図 3-3-5) の  $29^\circ$  付近に観測される (200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM) および回折強度の Ce 添加濃度依存性．半値幅は●，回折強度は□で示す．

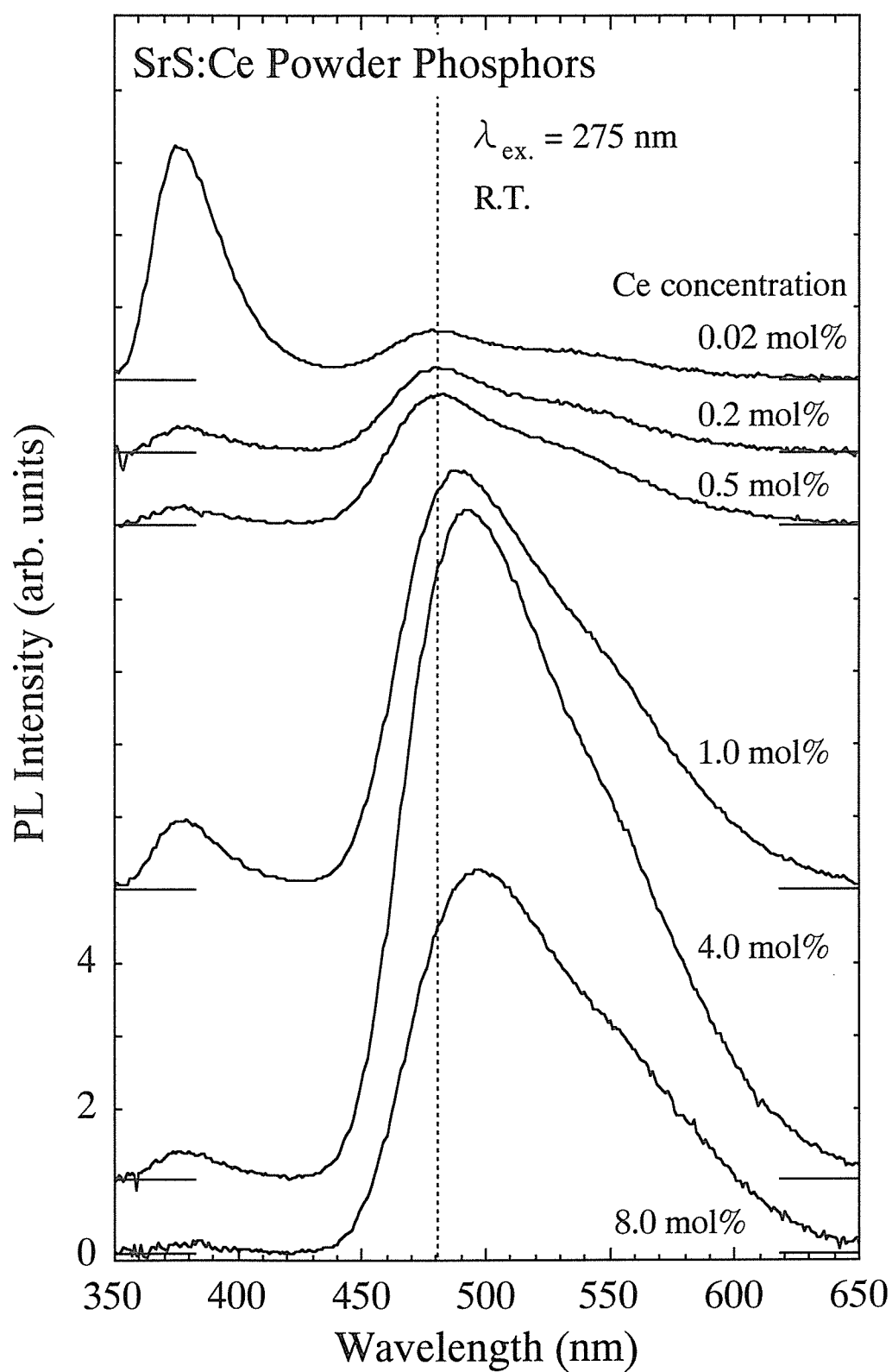


図 3-3-7 Ce の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体の PL スペクトル．励起波長は 275 nm とした．室温条件下にて測定した．

起に起因する励起帯と、430 nm 付近に  $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d の吸収に起因する励起帯が観測されたが、いずれの励起スペクトルにおいても前者が支配的であった。図 3-3-8 に、SrS 母体のバンド間励起に起因する励起帯を示す。挿入図の (a)、(b) および (c) はそれぞれの励起帯のピーク値にて規格化したものである。図 3-3-8 より、Ce 添加濃度を 0.02 から 0.2 mol% にすることによりピーク波長が 4 nm 短波長側にシフトする。一方、Ce の添加濃度が低い場合 ( $\sim 0.2$  mol%) には、母体内の欠陥 (F センター) に起因する 310 nm 付近の励起帯が観測される。

以上に示した XRD ならびに PL 特性の結果より、Ce の添加濃度に対する SrS 母体内への Ce の取り込まれ方について考察する。

(i) Ce 添加濃度 : 0.02 $\sim$ 0.2 mol%

Ce 濃度 0.02 mol% の場合には、XRD の結果、ならびに PL 特性の結果 (前節で述べたような母体内の Sr 欠陥に起因する 380 nm の発光帯ならびに F センターに起因する 310 nm 付近の励起帯の出現) より、高温 (1200 $^{\circ}\text{C}$ ) の焼成過程において、SrS 母体内に欠陥、特に Sr 欠陥が多く生成され、結果的に、結晶性が悪い粉末蛍光体が生成されたものと推測される。図 3-3-9 は、図 3-3-7 の PL スペクトルにおいて観測された 2 つの発光のピーク強度の Ce 濃度依存性である。図 3-3-9 において Ce 添加濃度を 0.02 mol% から 0.2 mol% と高くすることにより、380 nm の発光の減少に対応して Ce の発光が増加すること、かつ図 3-3-8 において 310 nm の励起帯が小さくなっていることから、Ce が SrS 格子中の Sr 欠陥のサイトへ取り込まれ、結果的に Sr 欠陥の生成が抑制されたものと推測される。そのことは、XRD パターンの結果からも示唆される。しかし、図 3-3-9 において、Ce の添加量に対する 380 nm および Ce の発光の増減に着目すると、Ce の添加濃度を 0.02 mol% から 0.2 mol% へ 10 倍に増加することにより、Sr 欠陥に起因する 380 nm の発光は約 1/9 になるのに対し、Ce の発光は約 2 倍しか増加していない。また、Ce を直接励起を行った場合においても、Ce の添加濃度を 0.02 mol% から 0.2 mol% へ変化させることにより、PL ピーク強度は約 4 倍しか増加しなかった。仮に、Ce を 0.02 mol% 添加した場合に、すべての Ce が 3 価の陽イオンとして母体内に取り込まれているとすると、Ce を 0.2 mol% 添加した場合には、発光に関与する 3 価の陽イオンとして取り込まれているのは、添加量の

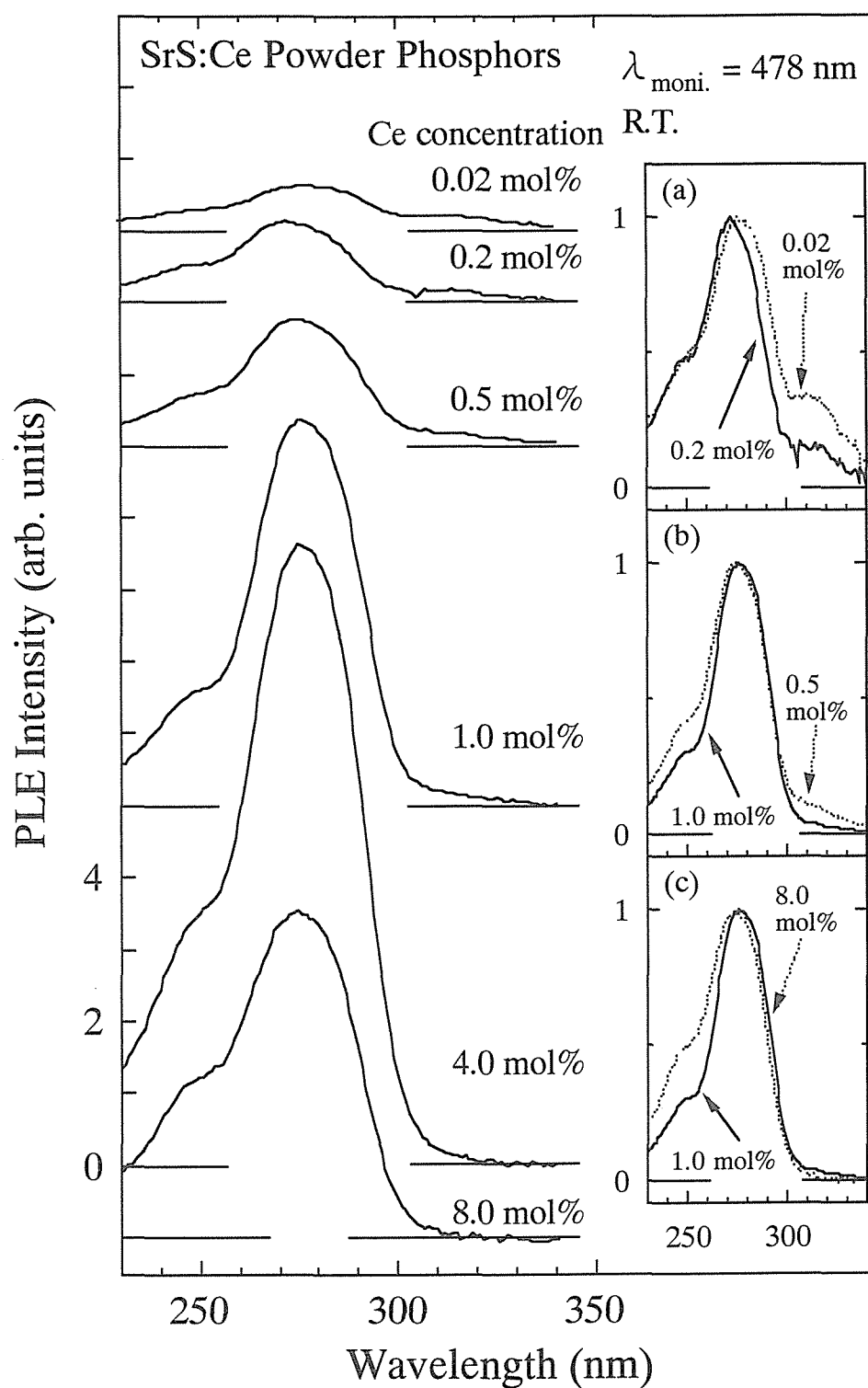


図 3-3-8 Ce の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体の PL 励起スペクトル．モニター波長は 478 nm とした．挿入図の (a), (b), (c) はそれぞれの PL 励起スペクトルのピーク値において規格化したものである．室温条件下において測定を行った．

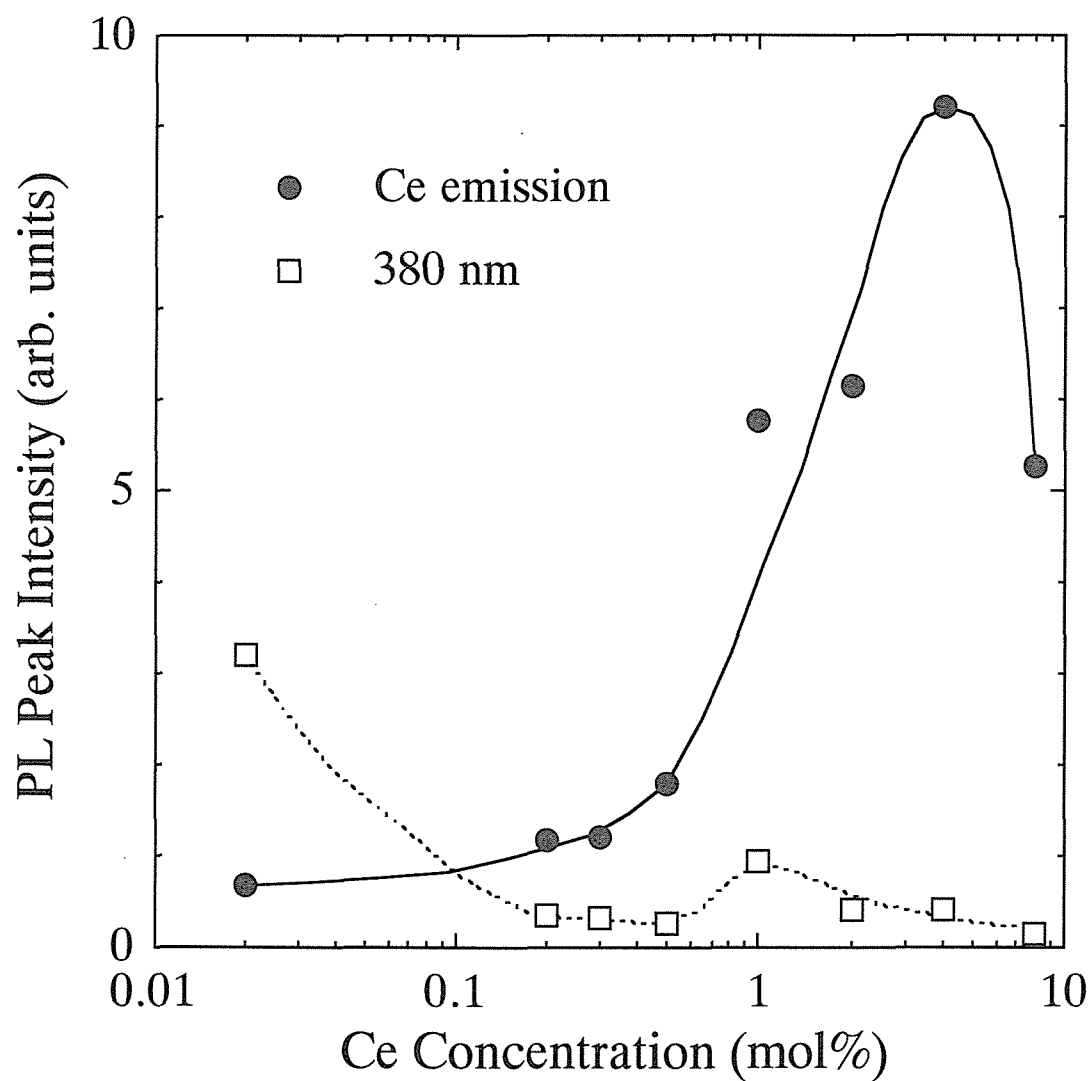


図 3-3-9 PL スペクトル (図 3-3-7) により得られた Ce の発光のピーク強度および 380 nm の発光のピーク強度の Ce 添加濃度依存性. Ce の発光は●, 380 nm の発光は□で示す.

約 40 % 程度に過ぎないと推測される。つまり、Ce を 0.2 mol% 添加しても、Ce が 3 価として取り込まれていない、または、母体内の欠陥などにより  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が効率良く発光していないということがいえる。次に、PL 励起スペクトルのピーク波長に関して考察する。Ce を 0.2 mol% 添加した場合の PL 励起スペクトルのピーク波長 (273 nm) は、0.02 mol% 添加した場合のそれ (278 nm) よりも、5 nm 短波長側に位置している。これは、Ce が母体内の Sr 欠陥の生成を抑制していることを示唆するものである。

(ii) Ce 添加濃度 : 0.2~0.5 mol%

この添加濃度領域では、SrS の結晶性が良く (図 3-3-6)、PL スペクトルの発光ピーク位置も理想的 (約 480 nm) で (図 3-3-7)、かつ 380 nm の発光も弱いこと (図 3-3-9) から、Ce の添加濃度としては適しているといえる。図 3-3-9 より、Ce の発光は、Ce を 0.5 mol% 添加した場合に最も高かった。一方、Ce の直接励起を行った場合においては、Ce を 0.5 mol% 添加した場合の PL ピーク強度は、0.2 mol% の場合のそれよりも約 2 倍大きかった。

(iii) Ce 添加濃度 : 1.0~8.0 mol%

Ce を高濃度添加した場合の大きな傾向は、 $\text{CeO}_2$  に起因する XRD ピークの出現 (図 3-3-5) と、PL スペクトルの長波長シフト (図 3-3-7) である。 $\text{CeO}_2$  に起因する XRD ピークが観測されていることから、多くの Ce が 4 価の陽イオンとして存在していることが示唆される。また、PL スペクトルが長波長側へシフトすることより、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  などの複合中心が生成されている可能性が高い。 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の発光は、Ce 添加濃度を 4.0 mol% とした場合に最も強かったが、薄膜 EL 素子の場合における輝度の低下を引き起こす  $\text{CeO}_2$  の生成や、<sup>(3-11)</sup> 青色の色純度が乏しいことから、1.0 mol% 以上の添加量は多すぎるものと思われる。1.0 mol% の添加において、(200) 面に起因する半値幅が広くなること (図 3-3-6)、380 nm の発光が強くなること (図 3-3-9)、PL 励起スペクトルのピーク波長がわずかに長波長側に位置すること (図 3-3-8) に関しては、はっきりとしたことは言えないが、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  などの複合中心が生成されたことにより、結晶内の電気的なバランスが崩れ、結果的に、Sr 欠陥が増加したのが原因であるのかもしれない。一方、2.0、4.0、8.0 mol% と Ce の添加濃度を増加させることにより、結晶性の改善 (図 3-3-6)、励起帯のピーク波長のわずかに短波長側へのシフト (図 3-3-8)、および 380 nm の発光成分の減少 (図 3-3-9) が生じ



ているが、これは Ce を高濃度添加することによる、わずかな固相反応の活発化により、Sr 欠陥の生成が抑制された結果であるのかもしれない。

ここで、PL スペクトルの長波長側へのシフトに関する考察を行う。これまでに、Ce を高濃度添加した場合に、発光スペクトルのピーク波長が長波長側へシフトするという報告が多数見られる。<sup>(3-2, 6, 7, 12)</sup> この長波長シフトは、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  や  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  のような複合中心の生成が原因であると言われている。<sup>(3-6, 7)</sup> 図 3-3-10(a) に励起波長を 234 nm (5.30 eV)、(b) に 274 nm (4.53 eV) とした場合の室温条件下における PL スペクトルを示す。これらの図はそれぞれのスペクトルのピーク強度値において規格化したものである。SrS の X- $\Gamma$ 、X-X、および  $\Gamma$ - $\Gamma$  間エネルギーは、それぞれ 4.30、4.81、および 5.38 eV である。すなわち、234 nm 励起は SrS の  $\Gamma$ - $\Gamma$  間吸収 (伝導帯内部への吸収)、274 nm 励起は X- $\Gamma$  間吸収 (伝導帯の底を介した吸収) のエネルギーに相当する。図 3-3-10(b) を見ると、先述したように、Ce 添加濃度が 0.5 mol% までは、ピーク位置やスペクトルの形状に変化がほとんど見られず、1.0 mol% 添加することにより 8 nm、8.0 mol% 添加することにより 16 nm ピーク波長が長波長側へシフトする。これに対して、図 3-3-10(a) では、Ce 添加濃度が 1.0 mol% の場合まで、ピーク位置やスペクトルの形状にほとんど変化が見られず、Ce を 8.0 mol% 添加しても、ピーク波長が 1 nm 長波長側にシフトし、520 nm 付近の発光成分が若干増加する程度の変化しか見られない。この理由を説明する前に、もう少し実験結果を示す。図 3-3-11 に Ce を 0.5 mol%、図 3-3-12 に Ce を 8.0 mol% 添加した場合の試料における、励起波長を変化させて測定した PL スペクトルを示す。それぞれの PL スペクトルはピーク強度値において規格化したものである。まず、図 3-3-11 の Ce 濃度 0.5 mol% の場合を見ると、励起波長が 234 nm の場合と比較して、264 nm、275 nm の場合にはピーク波長はほとんど変化せず (約 480 nm)、長波長側に少し尾を引いたようなスペクトルを示す。一方、図 3-3-12 の Ce 濃度 8.0 mol% の場合には、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の直接励起 (434 nm) の場合における  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の本来の発光 (ピーク波長: 477 nm) と比較して、励起波長を 234、264、および 274 nm とすることにより、それぞれ 3、15、および 19 nm 長波長側にシフトする。274 nm (4.52 eV) の励起は、SrS の価電子帯 (3p バンド) の頂上 ( $\Gamma$  点) と伝導帯 (4d バンド) の底 (X 点) の吸収に対応する。先の結果より、SrS 母体内に Sr 欠陥が多く存在すると励

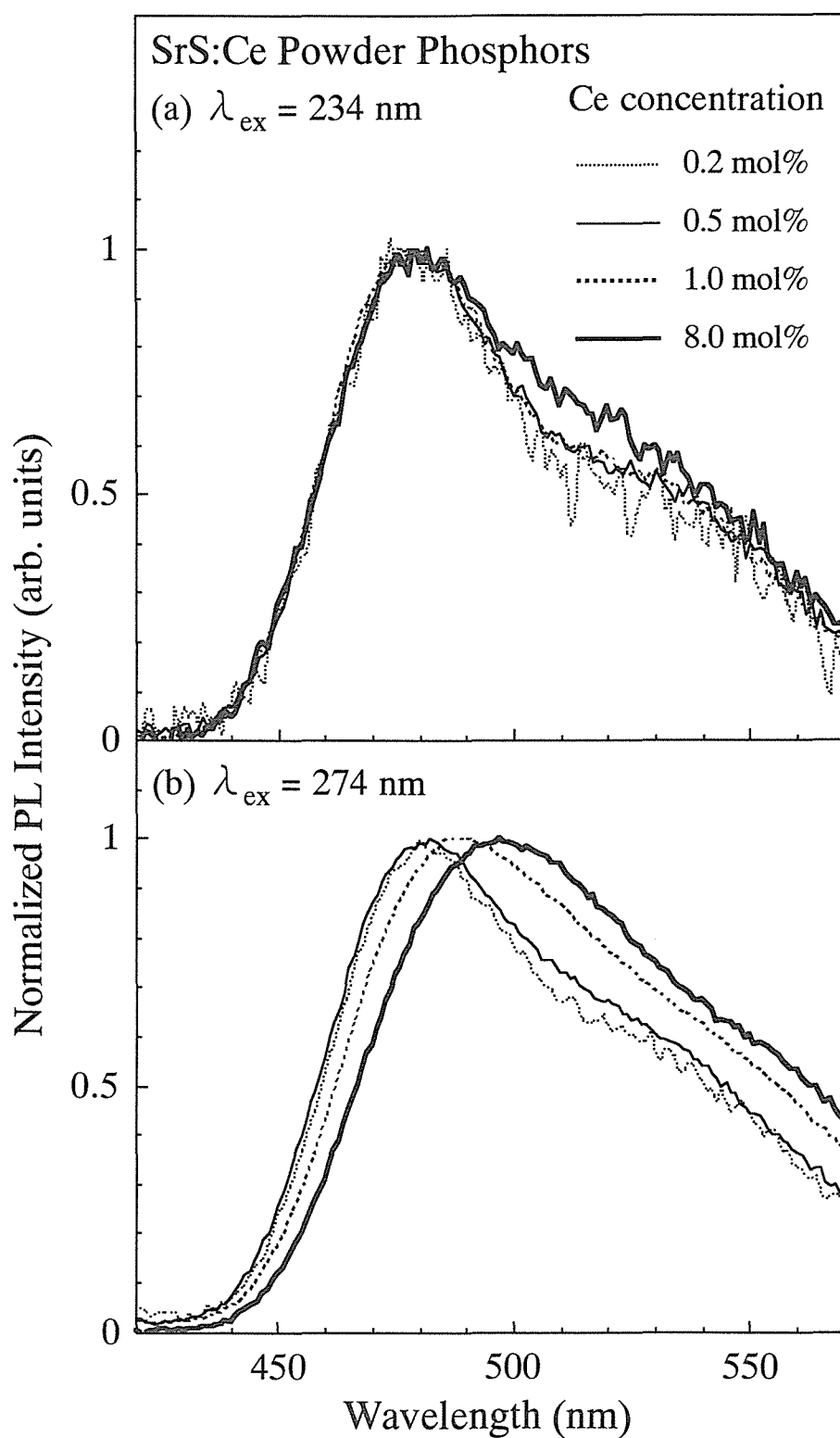


図 3-3-10 Ce の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における (a) 234 nm と (b) 274 nm 励起を行った場合の PL スペクトル。いずれのスペクトルも、ピーク強度値において規格化している。室温条件下において測定した。

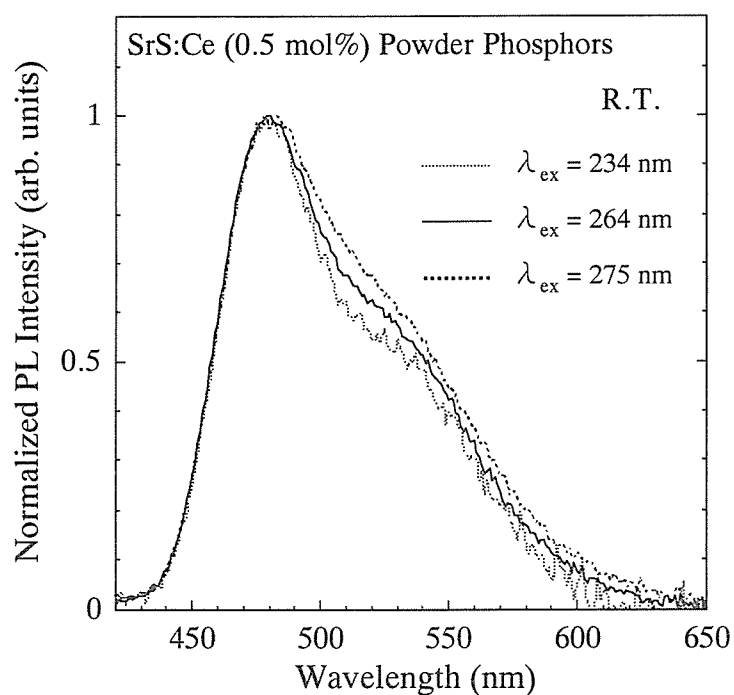


図 3-3-11 SrS:Ce (0.5 mol%) 粉末蛍光体の PL スペクトル．励起波長を変化させて測定した．ピーク強度値において規格化した．

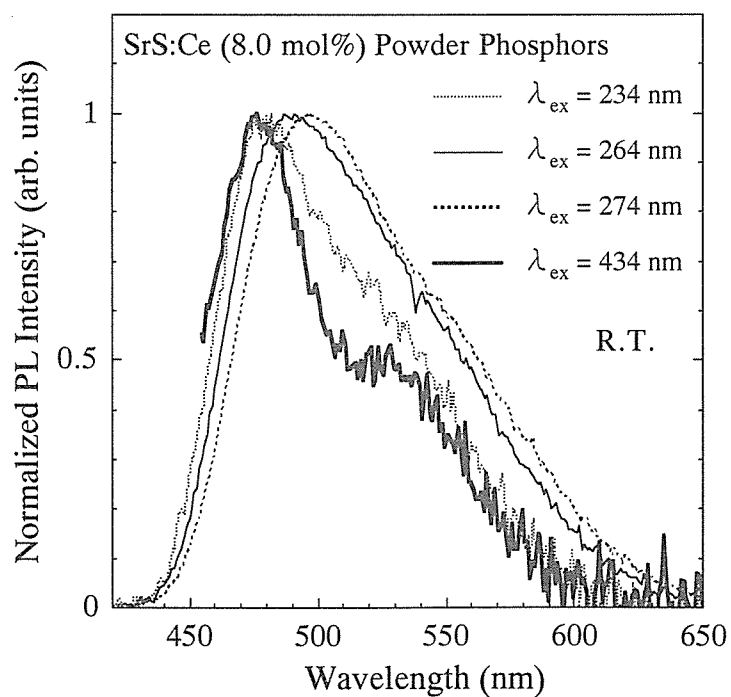


図 3-3-12 SrS:Ce (8.0 mol%) 粉末蛍光体の PL スペクトル．励起波長を変化させて測定した．ピーク強度値において規格化した．

起帯のピーク波長は長波長側へシフトする傾向があった。これは、4d バンドの下端が Sr 欠陥 (S 欠陥も含めて) の存在により少し低下していることが原因であると考えられる。つまり、Sr 欠陥等の影響を受けたバンドを介した励起 (274 nm 励起) では、伝導帯 (4d バンド) から、Sr 欠陥に比較的近い位置に存在する  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心、例えば  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  のような複合中心の 5d 励起準位に電子が移動し、発光している可能性が高いと考えられる。しかし、バンド端の吸収ではなく、伝導帯の内部にまで励起した 234 nm の場合には、周りの結晶場の影響をあまり受けていない  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 5d 励起準位に電子が移動し、発光していると考えられる。図 3-3-11 において、264 nm ならびに 275 nm 励起の場合に、長波長成分が出現しているのは、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  のような複合中心が発光に関与しているからであると考えられる。これに対して、図 3-3-12 における 264 nm 励起における長波長側へのシフトは、Ce の過剰添加による  $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  複合中心の生成が主な要因であり、274 nm 励起による更なる長波長シフトは、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  複合中心と Sr 欠陥が近接することによる  $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  のような複合中心が発光に関与していることが原因であると考えられる。

### 3-3-3-2. $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の最適濃度

先の結果より、結晶性が良く、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の本来の発光を保ちながら高発光効率を呈する最適な Ce の添加濃度は 0.5 mol% であった。一方、Huttl らは、 $\text{SrS}:\text{Ce},\text{Na}$  粉末蛍光体において、発光の観点から見た場合の、Ce の最適濃度は 0.1~0.4 mol% にあると述べている。<sup>(3-16)</sup>

3-3-2 項において、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込みは、母体内の Sr 欠陥に依存することを示した。先の Ce 添加濃度依存の実験では、出発母体として Sr / S 組成比が 49.9 / 50.1 の SrS 粉末 [以後、 $\text{SrS}(49.9/50.1)$  と記述する] を使用した。ここでは、Sr 欠陥がより多く存在していると思われる SrS 粉末、つまり、Sr / S の組成比が 49.6 / 50.4 の SrS 粉末 [以後、 $\text{SrS}(49.6/50.4)$  と記述する] を用いた場合について検討を行う。

粉末蛍光体の焼成条件は 3-3-3-1 と同様 (1200°C、2 時間、Ar 雰囲気) とし、Ce の添加濃度は、0.02、0.2 および 2.0 mol% と変化させた。

図 3-3-13 に Ce 添加濃度を 0.02、0.2 および 2.0 mol% とした場合の PL スペクトルを示

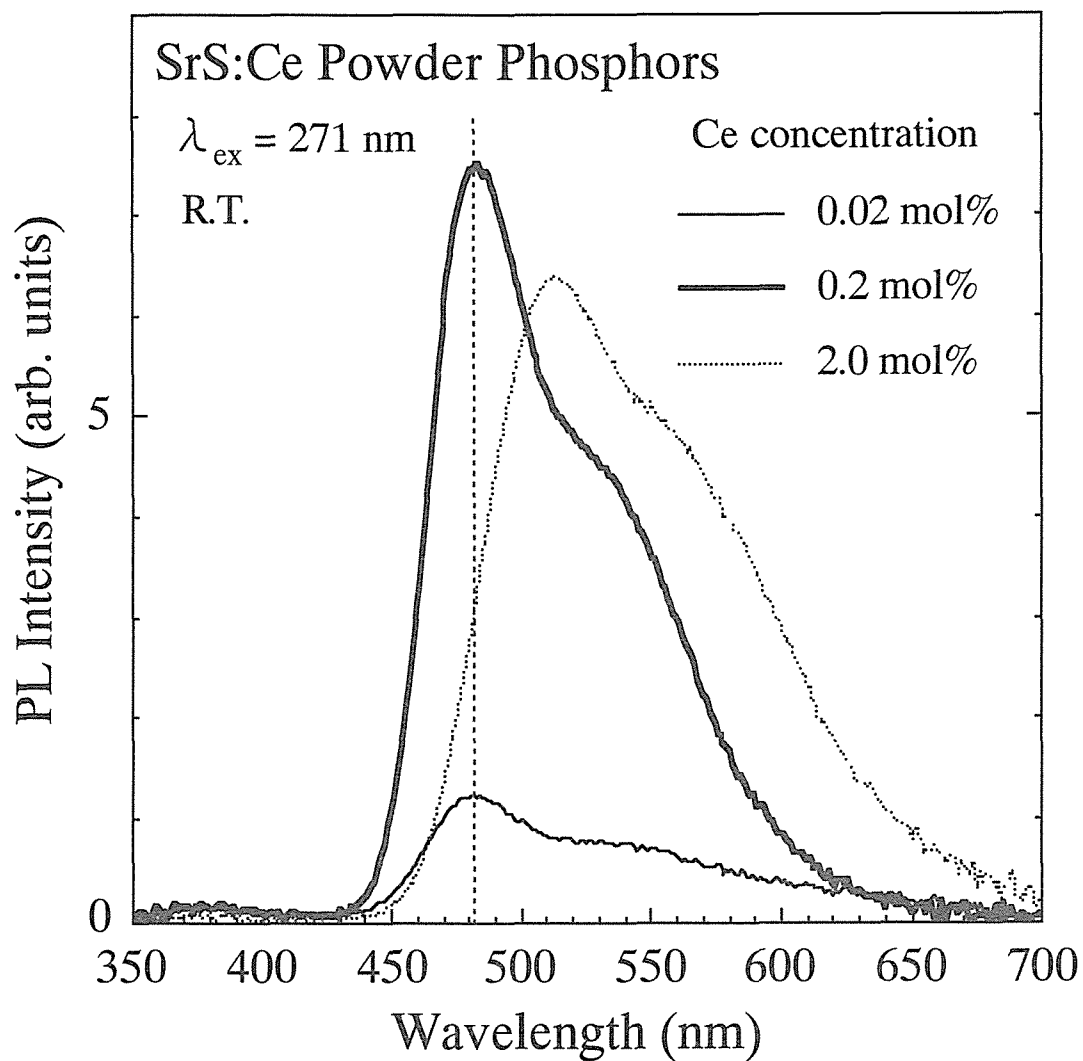


図 3-3-13 Ce の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体の PL スペクトル．出  
発母体に Sr / S 組成比が 49.6 / 50.4 の SrS 粉末を用いた．

す。SrS(49.9/50.1) を出発母体とした場合 (図 3-3-7) と比較して、結果がかなり異なっていることがわかる。図 3-3-13 を見ると、Ce を 0.02 mol% 添加した場合には、ピーク波長が 481 nm に観測され、0.2 mol% 添加した場合には、ピーク波長が若干長波長側にシフトする (ピーク波長 : 483 nm) が、発光強度は約 7 倍に増加する。しかし、2.0 mol% 添加した場合には、0.2 mol% 添加した場合と比較して、ピーク波長が 30 nm 長波長側にシフトすると共に、発光強度も 15% 程度減少する。これは、出発母体として用いた SrS(49.6/50.4) 粉末が、SrS(49.9/50.1) 粉末と比較して母体内の Sr 欠陥が多いため、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が容易に母体内に取り込まれ、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  複合中心が生成されやすくなったことが原因であると思われる。出発母体に Sr 欠陥の少ない SrS 粉末を用いると、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が取り込まれるには、まず焼成過程において Sr 欠陥が生成される必要がある。そのために添加した Ce が効率良く母体内に取り込まれずに、結果的に Ce の多量添加が必要になると考えられる。Ce の最適添加濃度は、出発母体 (Sr / S 組成比)、焼成条件 (焼成温度、焼成時間、および雰囲気) により異なる。また、本実験では、単純な系 (Sr, S, Ce) で検討を行ったが、反応促進剤や電荷補償剤などを添加した場合にも、異なった結果が得られるものと考えられる。つまり、Ce の添加濃度は、母体材料、添加物 (付活剤、反応促進剤、電荷補償剤)、および作製条件などを十分考慮して、決定することが必要であろう。

### 3-3-4. アルカリ金属の添加による結晶性と発光特性の改善

#### 3-3-4-1. 序 - アルカリ金属の添加 -

Ce は SrS 格子中に、3 価または 4 価の陽イオンとして付活される可能性があるが、青緑色発光を呈するためには、3 価の陽イオン  $\text{Ce}^{3+}$  として付活される必要がある。これに対して、置換サイトの Sr は 2 価の陽イオンであるため、Ce が 3 価または 4 価のいずれの形で付活されても、電気的な不安定性が生じてしまう。 $\text{Ce}^{3+}$  または  $\text{Ce}^{4+}$  が  $\text{Sr}^{2+}$  と置換すると、電子がそれぞれ 1 個または 2 個余剰になる。このような場合において、電気的な安定性は、例えば、図 3-3-14 に示すような、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  または  $\text{Ce}^{4+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の形成により満たされる。しかし、3-3-3 項で説明したように、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成は、発光スペクトルの長波長シフトや発光強度の低下を引き起こす要因になり、 $\text{Ce}^{4+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心は

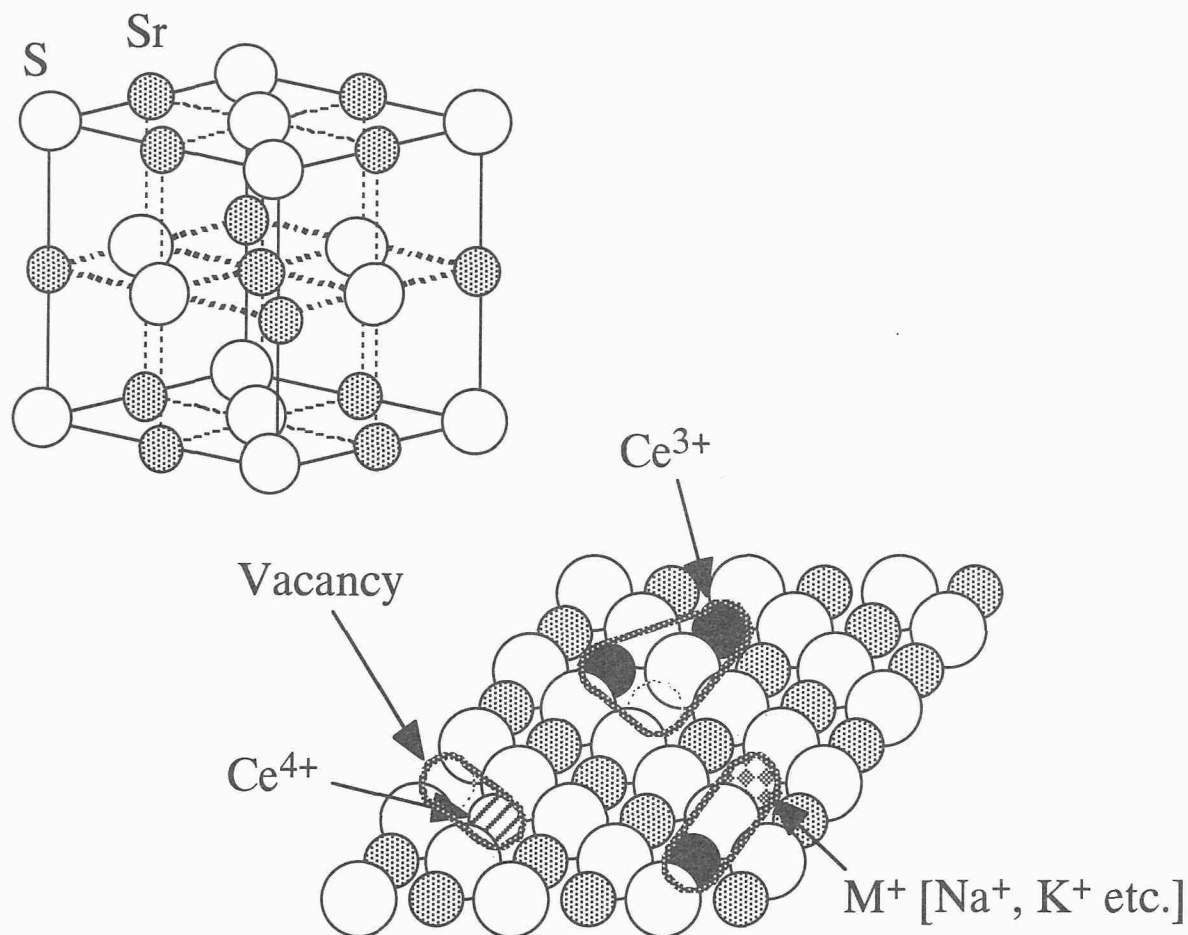


図 3-3-14 SrS 格子中における  $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  ならびに  $\text{Ce}^{4+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成と，電荷補償剤  $\text{M}^+$  の添加による  $\text{Ce}^{3+}\text{-M}^+$  複合中心の生成

表 3-3-2 アルカリ金属元素  $\text{M}$  [ $\text{M}$ : Li, Na, K, Rb] の物理定数.  $R$  はイオン半径,  $T_m$  は融点,  $T_b$  は沸点を表す. 参考として, 置換サイトの Sr についても示す.

	Li	Na	K	Rb	Sr
$R[\text{M}^+] (\text{\AA})$	0.76	1.02	1.38	1.52	1.18 ( $R[\text{Sr}^{2+}]$ )
$T_m [\text{M}_2\text{S}] (^{\circ}\text{C})$	1370	1168	948	530	>2000 ( $\text{SrS}$ )
$T_m [\text{M}] (^{\circ}\text{C})$	180.5	97.9	63.5	39.3	768
$T_b [\text{M}] (^{\circ}\text{C})$	1340	886	761	690	1390

非発光中心となる。このような複合中心の生成を抑制し、SrS 母体内に安定に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心を存在させるための 1 つの手段として、電荷補償剤を添加する方法が考えられる。<sup>(3-48)</sup> 電荷補償をする方法として、次に示す 2 つが考えられる。 $\text{Sr}^{2+}$  サイトに 1 価の陽イオンを置換させる、または、 $\text{S}^{2-}$  サイトに 3 価の陰イオンを置換させる方法である。例として、1 価の陽イオンを添加した場合において期待される電荷補償の効果を図 3-3-14 に示す。図に示すように、1 価の陽イオン ( $\text{M}^+$ )、例えば  $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$  を添加した場合、これらは  $\text{Ce}^{3+}$  と結合して  $\text{Ce}^{3+}\text{-M}^+$  複合中心 ( $\text{M}^+ : \text{Na}^+, \text{K}^+ \text{ etc}$ ) を形成し、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の安定な付活はもとより、Sr 欠陥の生成を抑制したり、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の近接化を防ぐ効果も期待できる。これまでの粉末蛍光体や薄膜 EL 素子の作製に関する報告を調べると、1 価の陽イオンとしてアルカリ金属イオン ( $\text{Na}^+$  や  $\text{K}^+$ ) や 貴金属イオン ( $\text{Ag}^+$  や  $\text{Cu}^+$ ) を添加している場合が数多く見られる。<sup>(3-1~3, 12, 16, 40, 49, 50)</sup> しかし、これらの電荷補償剤の添加による諸特性の改善を実際に示した報告は少なく、電荷補償剤の有無、最適な電荷補償剤、または、最適添加濃度に関して、系統的な実験に基づいた議論はほとんど行われていない。本節では、電荷補償剤の添加による SrS:Ce の結晶性や発光特性に及ぼす影響を調べるとともに、最適な元素・添加濃度に関して検討を行う。電荷補償剤として、1 価の陽イオンであるアルカリ金属元素に着目した。取り上げたアルカリ金属元素は、 $\text{Sr}^{2+}$  イオンよりもイオン半径の小さい  $\text{Li}^+$  や  $\text{Na}^+$ 、または、大きい  $\text{K}^+$  や  $\text{Rb}^+$  の 4 つである。表 3-3-2 に、アルカリ金属元素 M [M : Li, Na, K, Rb] のイオン半径 R、融点  $T_m$ 、沸点  $T_b$  とアルカリ金属硫化物  $\text{M}_2\text{S}$  の融点  $T_m$  をまとめる。

### 3-3-4-2. 試料の作製

本実験では次に示す 2 パターン [(a)、(b)] の粉末試料を作製した。

(a) 焼成条件を同条件にして、各アルカリ金属の添加濃度を变化させた。

出発母体に Sr / S 組成比が 49.6 / 50.4 の  $\text{SrS}$ (1000°C, 2nd) 粉末を使用し、付活剤として  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  粉末 (高純度化学、Purity : 3N)、S 粉末 (フルウチ化学、Purity : 6N)、そしてアルカリ金属硫化物 [ $\text{M}_2\text{S}$  (M : Li, Na, K, Rb)] を添加・混合し、焼成を行った。Ce 濃度は 0.2 mol% と一定にした。また、アルカリ金属の濃度は 0.2~8.0 mol% と変化させた。Rb を添加し



た試料のみ 16.0 mol% の場合も作製した。アルカリ金属硫化物は、 $\text{Li}_2\text{S}$  (高純度化学、Purity : 2Nup)、 $\text{Na}_2\text{S}$  (高純度化学、Purity : 2N)、 $\text{K}_2\text{S}$  (高純度化学、Purity : 2Nup)、 $\text{Rb}_2\text{S}$  (高純度化学、Purity : 2N) を使用した。すべての試料の焼成は、 $1200^\circ\text{C}$  にて 2 時間、Ar 雰囲気中において行った。目標到達温度までの昇温速度は  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . とし、自然冷却法により粉末試料を冷却した。

(b) 各アルカリ金属の添加濃度を一定にし、焼成温度を変化させた。

出発母体に Sr / S 組成比が 49.9 / 50.1 の  $\text{SrS}(1000^\circ\text{C}, 2\text{nd})$  粉末を使用し、付活剤として  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  粉末 (Ce 濃度 : 0.2 mol%)、S 粉末、そしてアルカリ金属硫化物 [ $\text{M}_2\text{S}$  (M : Li, Na, K, Rb)] を添加・混合し、焼成を行った。各アルカリ金属の添加濃度は 1.0 mol% に固定した。焼成は、Ar 雰囲気中にて、焼成温度 ( $T_F$ ) を  $600\sim 1200^\circ\text{C}$  と変化させて、2 時間行った。昇温速度は  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . と一定にした。

(a)、(b) により得られた粉末蛍光体内に残存するアルカリ金属の絶対量を、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析により調べた。表 3-3-3(a), (b) にその分析結果を示す。表 3-3-3(a) は上記の (a) の手順、表 3-3-3(b) は上記の (b) の手順において作製した試料の分析結果である。表 3-3-3(a) より、アルカリ金属の添加量が 1.0 mol% 未満の場合には、Na を除いてほとんど蛍光体内に残存していない。また、8.0 mol% 添加した場合でさえも、Li、K、Rb に関しては、添加量の約 2~5 % 程度しか残存していないことがわかる。一方、Na に関しては、他のアルカリ金属よりも多く残存し、添加量の約 10 % 程度が残存していることがわかる。次に表 3-3-3(b) を見ると、いずれの元素の場合においても、焼成温度 ( $T_F$ ) の上昇と共に、残存量は少なくなる。 $T_F$  が  $1200^\circ\text{C}$  の場合では、いずれの元素を添加した場合でも、残量は添加量の 2 % 以下である。 $T_F$  が  $900^\circ\text{C}$  未満の場合では、 $\text{Sr}^{2+}$  よりもイオン半径の小さい  $\text{Li}^+$  や  $\text{Na}^+$  が、大きい  $\text{K}^+$  や  $\text{Rb}^+$  よりも残存量が多い。しかし、Li の残量は、 $T_F$  が  $900^\circ\text{C}$  未満の場合には、Na の残量とほぼ同じであるのに対し、 $900^\circ\text{C}$  以上においては、Na より少なくなる。特に、 $1000^\circ\text{C}$  以上の場合には、K や Rb の残量と同程度以下である。

まずはじめに、(a) の手順において作製した試料、特に、焼成後のアルカリ金属の分析値が最も多かった Na を添加した試料を中心に結果を示し、結晶性や発光特性に対するア

表 3-3-3 ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析により調べた粉末蛍光体内に残存するアルカリ金属の絶対量. (a) は, 焼成条件を一定にし (1200°C, 2h, in Ar), 各アルカリ金属の添加濃度を 0.2~8.0 mol% と変化させた試料, (b) は, 各アルカリ金属の添加濃度を一定にし (1.0 mol%), 焼成温度  $T_F$  を 600~1200°C まで変化させた試料における分析結果である.

(a)

Doping M conc. (mol%)	Analized M conc. (mol%)			
	Li	Na	K	Rb
0.2	<0.02	0.03	<0.01	<0.001
0.5	<0.02	0.06	<0.01	<0.001
1	<0.02	0.09	0.02	<0.001
4	0.07	0.37	0.06	0.008
8	0.24	1.44	0.18	0.39

(b)

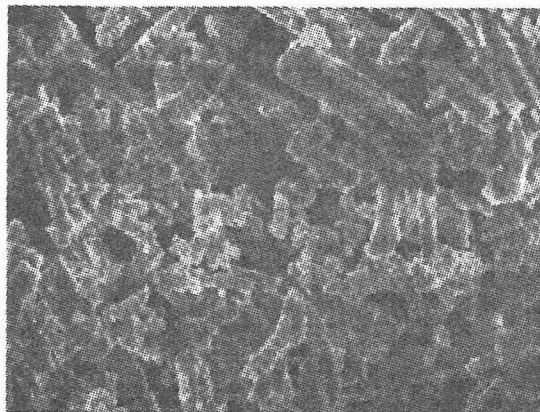
$T_F$ (°C)	Analized M conc. (mol%)			
	Li	Na	K	Rb
600	0.76	0.72	0.26	0.53
700	0.62	0.67	0.2	0.34
900	0.28	0.43	0.17	0.09
1000	<0.02	0.19	0.07	0.05
1200	<0.02	0.02	<0.01	<0.001

ルカリ金属元素の添加効果に関して検討を行う。

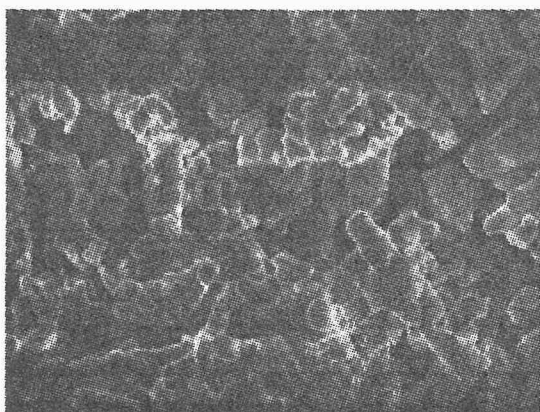
### 3-3-4-3. 粒子成長の促進と結晶性の改善

図 3-3-15 に Na の添加濃度を変化させた場合 [(a) Na 無添加 (Nil)、(b) Na を 1.0 mol%、(c) 8.0 mol% 添加した場合] の SrS:Ce 粉末蛍光体における表面 SEM 像を示す。Na 無添加の試料における SEM 像 [図 3-3-15(a)] を見ると、出発材料の SrS 粒子に依存する粒子 (長細い棒状の粒子) が多数観察できる。Na を Ce と同濃度添加した場合 (0.2 mol%) には、Na 無添加の SrS:Ce 粉末蛍光体の粒子とほとんど同じであった。しかし、Na の添加濃度を 0.5 mol% にすることにより、再構成されたと思われる小さな粒の SrS 粒子が観測されはじめ、さらに Na 添加濃度を高くすることにより、再構成された粒子が多く見られるようになった。添加濃度が 1.0 mol% の場合 [図 3-3-15(b)] では、再構成された粒子が支配的になり、2.0 mol% まで高くすると、出発母体に依存する棒状の粒子がなくなり、再構成された粒子のみが観察された。再構成された粒子は、Na 添加濃度を高くすることにより、粒子サイズが増大し、Na 添加濃度 8.0 mol% の試料においては [図 3-3-15(c)]、 $10\mu\text{m}$  を超える粒子も観察される。つまり、Na の添加濃度の増加により SrS 結晶の粒子成長が促進される。以上より、Na が粒子成長の促進剤、つまりフラックスとして働いていることがわかる。次に、他のアルカリ金属元素について論じる。各アルカリ金属の添加濃度を変化させた試料における表面 SEM 像を観察すると、蛍光体内部に残存している各アルカリ金属の量に関わらず、次に示す 2 つの傾向が見られた。1 つめは、小さいイオン半径を有するアルカリ金属を添加することにより、低い添加濃度において、つまり、Li や Na は添加濃度が 2.0 mol% の場合に、K や Rb では 4.0 mol% の場合において、出発母体に依存する SrS 粒子が消滅し、再構成された SrS 粒子のみが観察された。もう 1 つは、各アルカリ金属元素を同濃度添加した場合 (2.0 mol% 以上の場合) に、再構成された SrS 粒子の粒子サイズが、添加したアルカリ金属のイオン半径が小さいものほど大きかった。つまり、これらの結果は、イオン半径の小さいアルカリ金属の方が、フラックス効果がより大きいことを示唆している。しかし、最もイオン半径の小さい Li は、Na に比べて、焼成後の残存量が少ない。これは、Li は Na よりも焼成時にフラックスとして活発に働くが、焼成

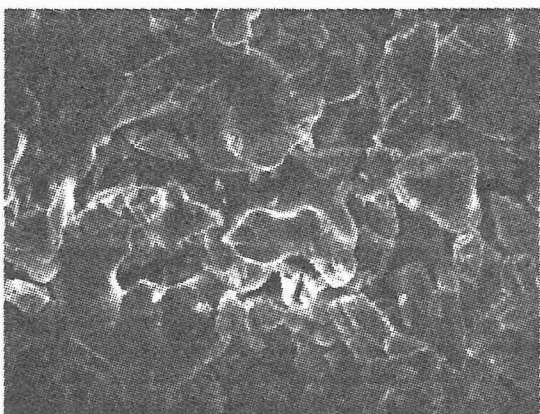
10  $\mu$ m  
└───┘



(a) Na : Nil



(b) Na : 1.0 mol%



(c) Na : 8.0 mol%

図 3-3-15 Na の添加濃度を変化させた場合 [(a) Na 無添加, (b) Na を 1.0 mol%, (c) Na を 8.0 mol% 添加した場合] の SrS:Ce 粉末蛍光体における表面 SEM 像 (Top View)

時、または冷却時に、イオン半径が小さいために蛍光体内から外部に蒸発されやすいことが原因であると考えられる。これに関しては、「3-3-4-7. フラックス効果のメカニズム」において詳しく考察を行う。

続いて、 $\text{CuK}_\alpha$  を X 線源とした XRD 測定を行った。回折角  $2\theta$  は  $20\sim 60$  (deg) まで変化させた。すべての試料において、SrS の rocksalt 構造の (111)、(200)、(220)、(311)、および (222) 面に起因する各回折線が観測された。表 3-3-4 に、各試料の XRD パターンの  $29^\circ$  付近に観測される SrS(200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM) をまとめる。この表を見ると、アルカリ金属の添加濃度に対する半値幅の変化の傾向は、Rb 添加の試料と、Li、Na、および K 添加の試料で異なる。前者は、添加濃度の増加に伴い、狭くなる傾向にある。Rb を 8.0 mol% 添加した場合に、全試料の半値幅の中で最も狭い値、 $0.132^\circ$  が得られた。SrS 出発母体の半値幅  $0.174^\circ$  と比較しても、小さくなっていることから、SrS の結晶性が改善されていることが示唆される。一方、後者は、添加濃度の増加に伴い、半値幅が広くなる傾向にある。特に、Li を高濃度添加した場合の試料は、全試料中、最も半値幅が広い。また、Li を 2.0 mol% 以上添加した場合には、 $29^\circ$  付近の (200) 面に起因する回折線の低角度側に裾が確認された。これは、先に示した Li の外部への蒸発と密接な関係があると考えられる。一方、(200) 面の回折ピークが観測される回折角を調べると、アルカリ金属の種類または添加濃度によらず、その回折角はほとんど変化しないだけでなく、SrS 出発母体のそれとも大きな変化は見られなかった。つまり、イオン半径の大きい Rb が取り込まれた場合においても、格子定数の増加は生じないことがわかった。以上の結果より、SrS の結晶性の観点からは、イオン半径の大きい Rb の高濃度添加が好ましく、逆に、イオン半径の小さい Li の高濃度添加はあまり適さないことがわかった。

表 3-3-4 各アルカリ金属の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における XRD パターンの 29° 付近に観測される SrS(200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM)

Doping M conc. (mol%)	FWHM of SrS(200) line (deg)			
	Li	Na	K	Rb
0.2	0.138	0.142	0.151	0.178
0.5	0.140	0.167	0.154	0.182
1	0.140	0.140	0.145	0.159
4	0.170	0.174	0.152	0.162
8	0.186	0.152	0.170	0.132

#### 3-3-4-4. $\text{Ce}^{3+}$ 発光中心の付活促進と周りの結晶場に及ぼす影響

ここでは、アルカリ金属の添加による  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の付活促進作用と、 $\text{Ce}^{3+}$  の周りの結晶場に及ぼす影響について論ずる。 $\text{Ce}^{3+}$  の付活量の相対的な評価は、 $\text{Ce}^{3+}$  の 4f-5d の直接励起を行った場合の PL スペクトルの強度により議論することができる。これは、直接励起の場合における発光が、母体の伝導帯や、欠陥により生成された準位に関与しないからである。図 3-3-16 に Na の添加濃度を変化させた場合の PL スペクトルを示す。測定は室温条件下にて行い、励起波長は  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 直接励起に相当する 433 nm とした。図を見ると、Na の添加濃度を 8.0 mol% まで高くしても、ピーク波長ならびにスペクトルの形状は、無添加のものとほとんど変化しないことがわかる。いずれの  $\text{SrS}:\text{Ce}$  蛍光体においても  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d \rightarrow 4f$  ( $^2F_{5/2}$ ,  $^2F_{7/2}$ ) の遷移による理想的な青緑色発光である。<sup>(3-1~3)</sup> 他のアルカリ金属を添加した場合においても、同様の傾向が得られた。ここで、各試料における PL スペクトルの 480 nm 付近に観測される PL ピーク強度に注目し、PL ピーク強度のアルカリ金属添加濃度依存性を調べた。挿入図に、各アルカリ金属の添加濃度に対する PL ピーク強度の変化を示す。これを見ると、アルカリ金属を Ce 添加濃度と同濃度 (0.2 mol%) 添加した場合には、無添加のものよりも発光強度が減少するが、0.2 mol% より高い添加濃度においては、添加濃度を高くことにより、発光強度が大きくなっていることがわかる。つまり、アルカリ金属には、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $\text{SrS}$  格子中への取り込みを促進させる作用がある。しかし、その促進作用は、添加するアルカリ金属により若干異なった傾向を示す。それは、Li、Na、または K 添加の場合と、Rb を添加した場合においてである。前者の場合は、2.0 mol% 以上の添加濃度領域では、発光強度が飽和するのに対し、後者の Rb 添加の試料では、Rb の添加濃度の増加に伴い、発光強度は増加し、添加濃度を 16.0 mol% にまで増加させても発光強度の飽和は見られなかった。また、アルカリ金属を同濃度添加した場合において、発光強度の相対的な比較を行うと、0.2 mol% の場合を除いて、Rb を添加した試料の発光が最も高いことがわかる。Rb を 8.0 mol% 添加した場合の PL ピーク強度は、他のアルカリ金属を 8.0 mol% 添加した場合と比較して 1.5~2 倍、アルカリ金属が無添加の場合と比較して約 4 倍高い。つまり、Rb は、 $\text{SrS}$  格子中に Ce を 3 価の陽イオンとして付活させる最適なアルカリ金属元素であるといえる。

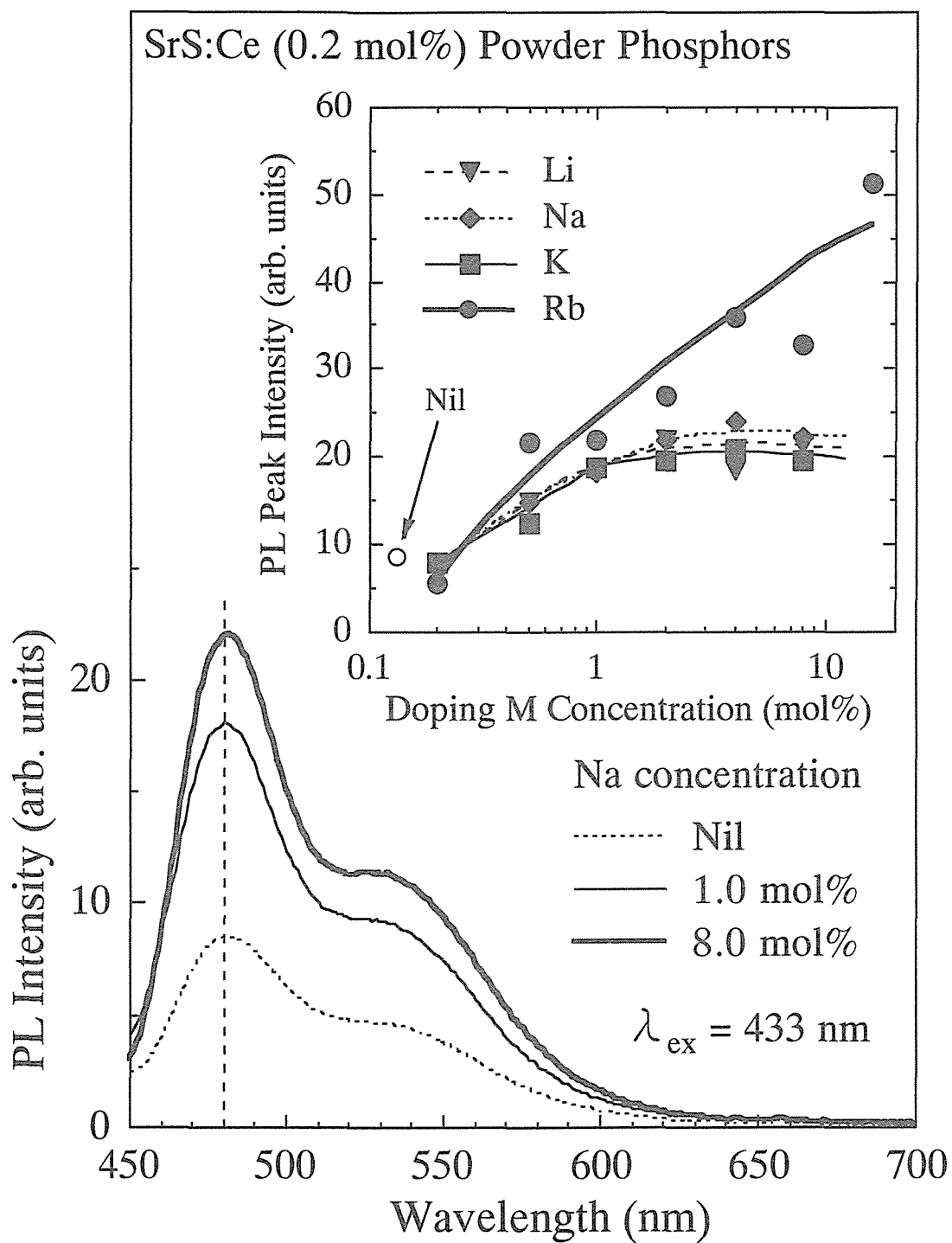


図 3-3-16 Na の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における PL スペクトル．励起波長は  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 直接励起に相当する 433 nm とした．本測定は、室温条件下にて行った．挿入図は、各試料における PL スペクトルの 480 nm 付近に観測される PL ピーク強度のアルカリ金属添加濃度依存性である．挿入図には、アルカリ金属を添加していない試料の PL ピーク強度も示した．



次に、アルカリ金属の添加により、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の周りの結晶場に及ぼす影響について検討を行う。図 3-3-17 に、モニター波長を 480 nm とした場合における  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 直接励起に起因する励起帯を示す。この直接励起帯はピーク値において規格化を行っている。この図を見ると、Na の添加濃度を高くすることにより、ピーク波長がわずかに短波長側へシフトし (Na 無添加の試料のピーク波長は 434 nm)、かつ、直接励起帯がブロードになることがわかる。この結果は、取り込まれた (焼成後に残存する) Na が  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の近傍に存在し、八面体対称性を有する  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心とは異なる、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Na}^+$  のような複合中心が生成されていることを示唆する。Kreissl らも、Na を添加した  $\text{SrS:Ce,Na}$  粉末蛍光体における  $\text{Ce}^{3+}$  の ESR 信号を観測することにより、 $\text{Na}^+$  と  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が近接化していることを確認している。<sup>(3-51)</sup> 次に、 $\text{Na}^+$  が  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の近傍に存在した場合の発光スペクトルについて議論を行う。図 3-3-18 に Na を 8.0 mol% 添加した試料における PL スペクトルの励起波長依存性を示す。励起波長は 404 nm と 433 nm に選択した。なお、PL スペクトルはピーク値にて規格化している。これを見ると、直接励起帯のピーク波長を励起波長とした場合 (433 nm 励起) の発光ピーク波長が 477 nm であるのに対し、直接励起帯の裾のあたりを励起波長とした場合 (404 nm 励起) のそれは長波長側に 1 nm シフトする程度であった。Huttl らや Benalloul らは、 $\text{Ce}^{3+}$  の直接励起帯のピーク波長や裾の成分をモニター波長とした場合に、発光スペクトルが様々に変化することを示しているが、<sup>(3-3, 52)</sup> 本実験より、Na は  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の近傍に存在しても発光色にあまり変化は見られない。むしろ、Na が  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の近傍に存在することにより、理想的な青緑色発光へと導いているのではないかと思われる。一方、他のアルカリ金属の場合においても、同様の結果が得られた。

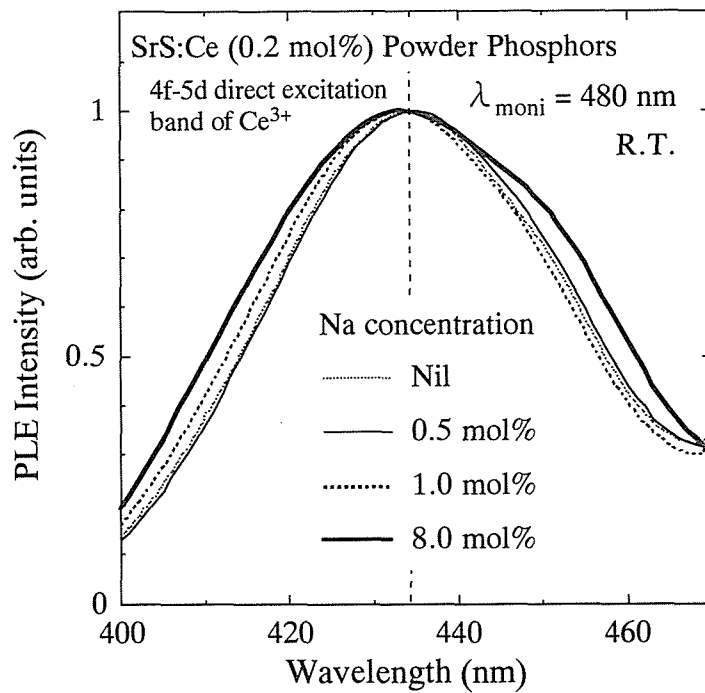


図 3-3-17  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 直接励起に起因する直接励起帯．モニター波長を 480 nm とした．直接励起帯はピーク値において規格化を行っている．

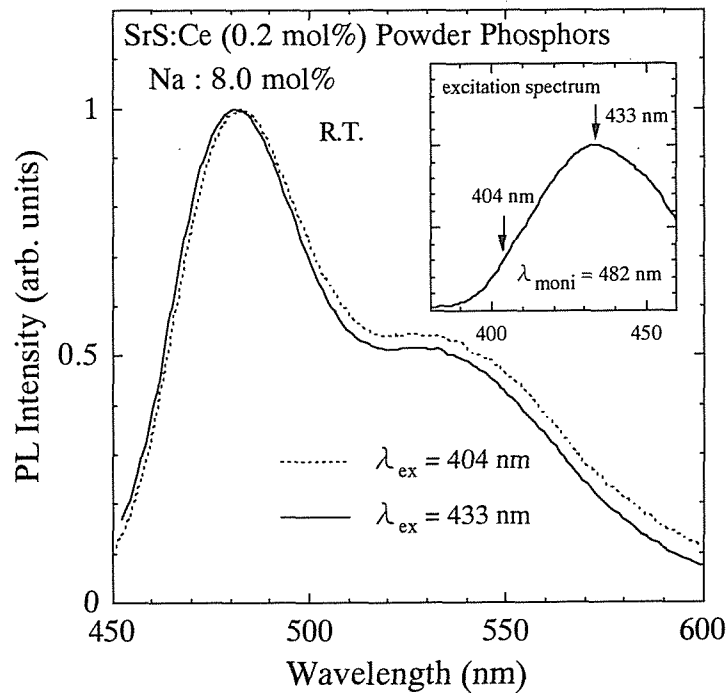


図 3-3-18 Na を 8.0 mol% 添加した試料における PL スペクトルの励起波長依存性．励起波長は 404 nm と 433 nm にした．なお，PL スペクトルはピーク値にて規格化している．

#### 3-3-4-5. SrS 母体に及ぼす影響

図 3-3-19 に Na の添加濃度を変化させて作製した粉末試料の 230~380 nm の波長領域における PL 励起スペクトルを示す。モニター波長は 480 nm とした。図 3-3-19 に示した PL 励起スペクトルを見ると、大きく分けて 3 つの励起帯が存在する。263 nm (4.71 eV) をピークとする SrS 母体のバンド間吸収に起因する励起帯、290~300 nm (4.13~4.28 eV) 付近をピークとする励起帯、そして 360 nm 付近に現れる励起帯の 3 つである。Na を添加していない場合には、263 nm をピークとする励起帯が支配的である。Na の添加濃度を 0.5、1.0 mol% と高くすることにより、263 nm の励起帯の強度の増加と共に、290~300 nm 付近の励起帯の強度も増加する。しかし、Na を 2.0 mol% 以上添加することにより、290~300 nm 付近の励起帯が支配的になり、それと同時に 263 nm の励起帯ならびに 290~300 nm 付近の励起帯の強度が減少し始める。さらに、Na 濃度を 8.0 mol% に増加することにより、いずれの励起帯 (の強度) もさらに減少した。続いて、図 3-3-20 に、Li、Na、K の添加濃度を 8.0 mol% とした粉末試料の PL 励起スペクトルを示す。この励起スペクトルは、ピーク値にて規格化を行っている。これを見ると、イオン半径の小さいアルカリ金属を添加した場合に、290~300 nm に観測される励起帯がより支配的になっている。ここで、290~300 nm 付近の励起帯の起源に関して考察を行う。この励起帯は、SrS 母体のバンドギャップ (X- $\Gamma$  吸収) よりもエネルギー的に少し小さい。また、この励起帯は、アルカリ金属無添加の試料において観測されるとともに、Na 濃度の増加に伴い強度が大きくなる傾向がある (図 3-3-19 より)。さらに、ピーク波長は蛍光体内に残存するアルカリ金属の量には依存しないという特徴もある (図 3-3-20 より)。ゆえに、290~300 nm 付近の励起帯は、 $\text{Ce}^{3+}$  が SrS 格子中に取り込まれることにより母体内に生成される新たな欠陥準位、または、アルカリ金属の添加による再構成された SrS 粒子の増加や粒子径の増大 (粒子成長の促進) が密接に関係しているのではないかと思われる。次に、360 nm (3.44 eV) 付近の励起帯の起源について検討する。これを明らかにするために、Na の添加濃度を変化させた試料の PL 励起スペクトルにおける 360 nm (3.44 eV) の励起帯の強度 ( $\text{Int}_{360}$ ) と 430 nm (2.88 eV) の励起帯の強度 ( $\text{Int}_{430}$ ) の相関を調べた。この結果、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込み量を示唆している  $\text{Int}_{430}$  と  $\text{Int}_{360}$  の増減には対応関係があることがわかった。

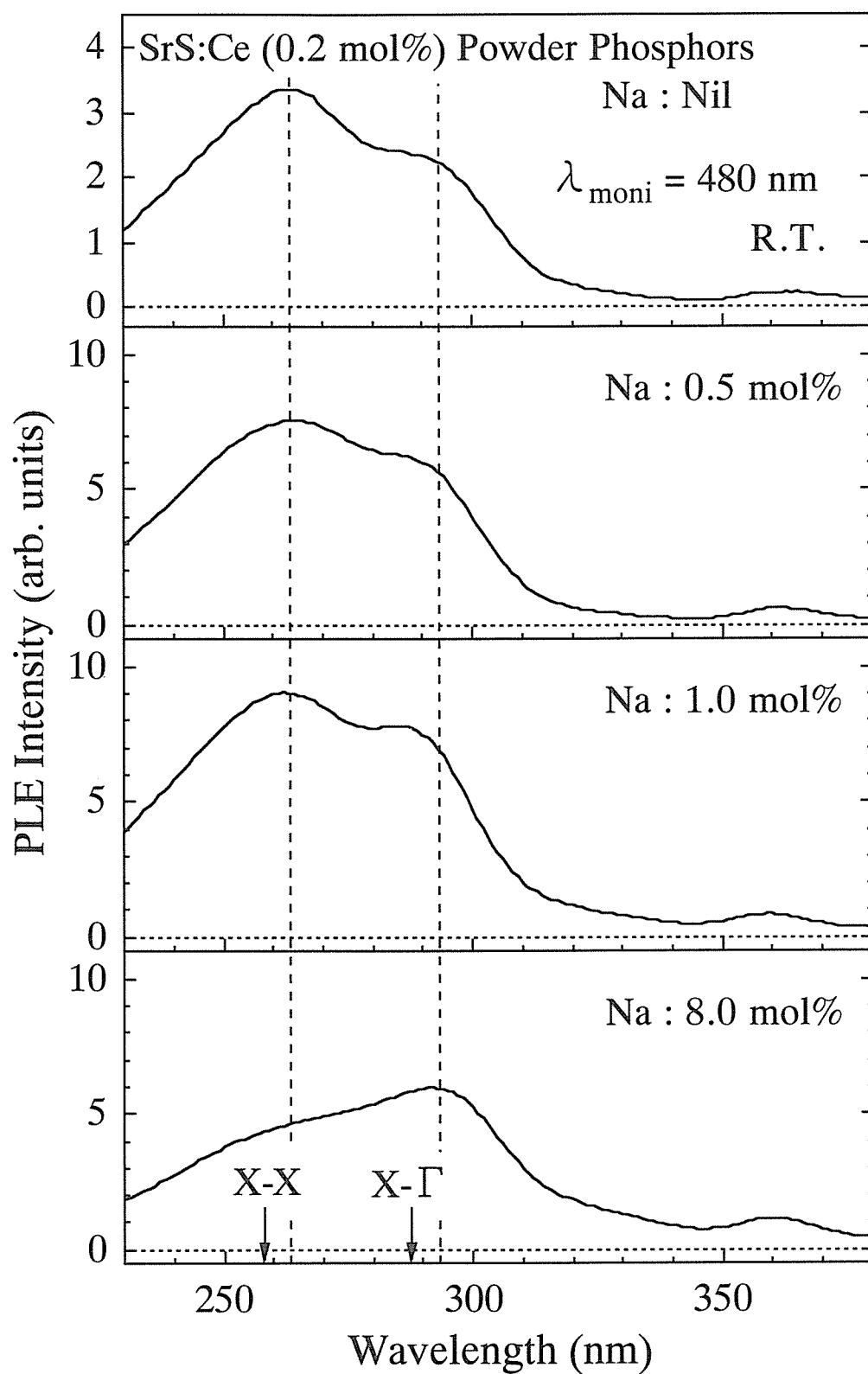


図 3-3-19 Na の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体における PL 励起スペクトル。モニター波長は 480 nm とした。本測定は、室温条件下により行った。

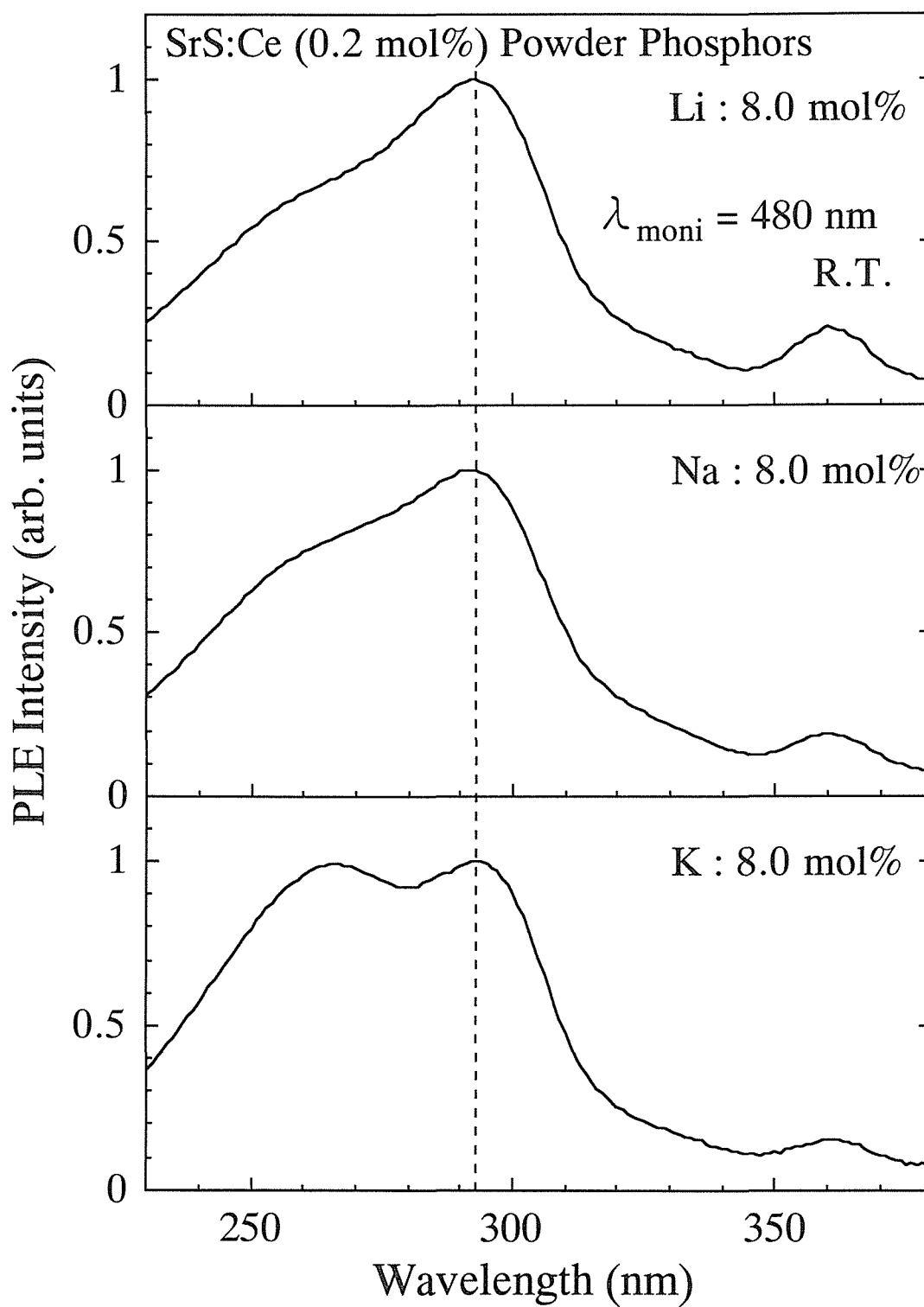


図 3-3-20 Li, Na, K の添加濃度を 8.0 mol% とした試料の PL 励起スペクトル．この励起スペクトルは，ピーク値にて規格化を行っている．モニター波長は 480 nm とした．

Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 5d 励起準位は結晶場の影響により、<sup>2</sup>E<sub>g</sub> と <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> に分裂する [図 2-2-6(a) 参照]。ゆえに、この 360 nm の励起帯が Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 4f から 5d(<sup>2</sup>E<sub>g</sub>) への直接励起に起因する可能性があるが、5d 軌道の <sup>2</sup>E<sub>g</sub> と <sup>2</sup>T<sub>2g</sub> 間のエネルギー差は >10<sup>4</sup> (cm<sup>-1</sup>) [1.24 eV] であるのに対し、360 nm (3.44 eV) と 430 nm (2.88 eV) のエネルギー差は 0.56 eV であることから、360 nm 励起が Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 4f から 5d(<sup>2</sup>E<sub>g</sub>) の励起には起因しないと考えられる。よって、360 nm の励起帯は Ce<sup>3+</sup> 発光中心が取り込まれることにより生成される欠陥準位に起因しているのではないかと推測される。図 3-3-21 に、Na 添加濃度 8.0 mol% の場合における PL スペクトルの励起波長依存性を示す。励起波長は、264 nm および 294 nm とした (挿入図参照)。なお、スペクトルはピーク値において規格化した。これを見ると、294 nm 励起のスペクトルは 264 nm のスペクトルに比べて、ピーク波長は 1 nm 程度長波長側にシフトする程度であった。

図 3-3-22 にそれぞれの試料の PL 励起スペクトルにおいて観測された間接励起帯 (230～320 nm) におけるピーク強度のアルカリ金属添加濃度依存性を示す。この図を見ると、大きく分けて、Li、Na、K を添加した場合と、Rb を添加した場合において傾向が異なっていることがわかる。まず、Li、Na、K を添加した場合について検討を行う。各添加元素において最大発光を示す添加濃度は、Li 添加の試料では 0.5 mol%、Na 添加では 1.0 mol%、そして K 添加では 2.0 mol% である。これらの濃度は、先に示したように、290～300 nm の励起帯の成分が、263 nm をピークとする励起帯よりも大きくなる添加濃度に相当する。つまり、過度なフラックス効果による粒子成長は、母体励起による発光を弱める要因になると言える。また、いずれの元素を添加した場合でも最大発光強度はほぼ同じであった。一方、Rb を添加した場合には 8.0 mol% 添加した場合において最も発光が強く、その時の強度は他のアルカリ金属を添加した場合 (各試料における最大発光) と比較して約 2.3 倍、アルカリ金属無添加の試料と比較して約 6 倍高かった。これは、Rb 添加の試料が、他のアルカリ金属を添加した場合よりも Ce<sup>3+</sup> 発光中心を母体内に多く取り込んでいること、SrS:Ce の結晶性が良いこと、および過度な粒子成長が生じない (SrS 母体中に Rb が過剰に取り込まれない) ことが原因であると考えられる。

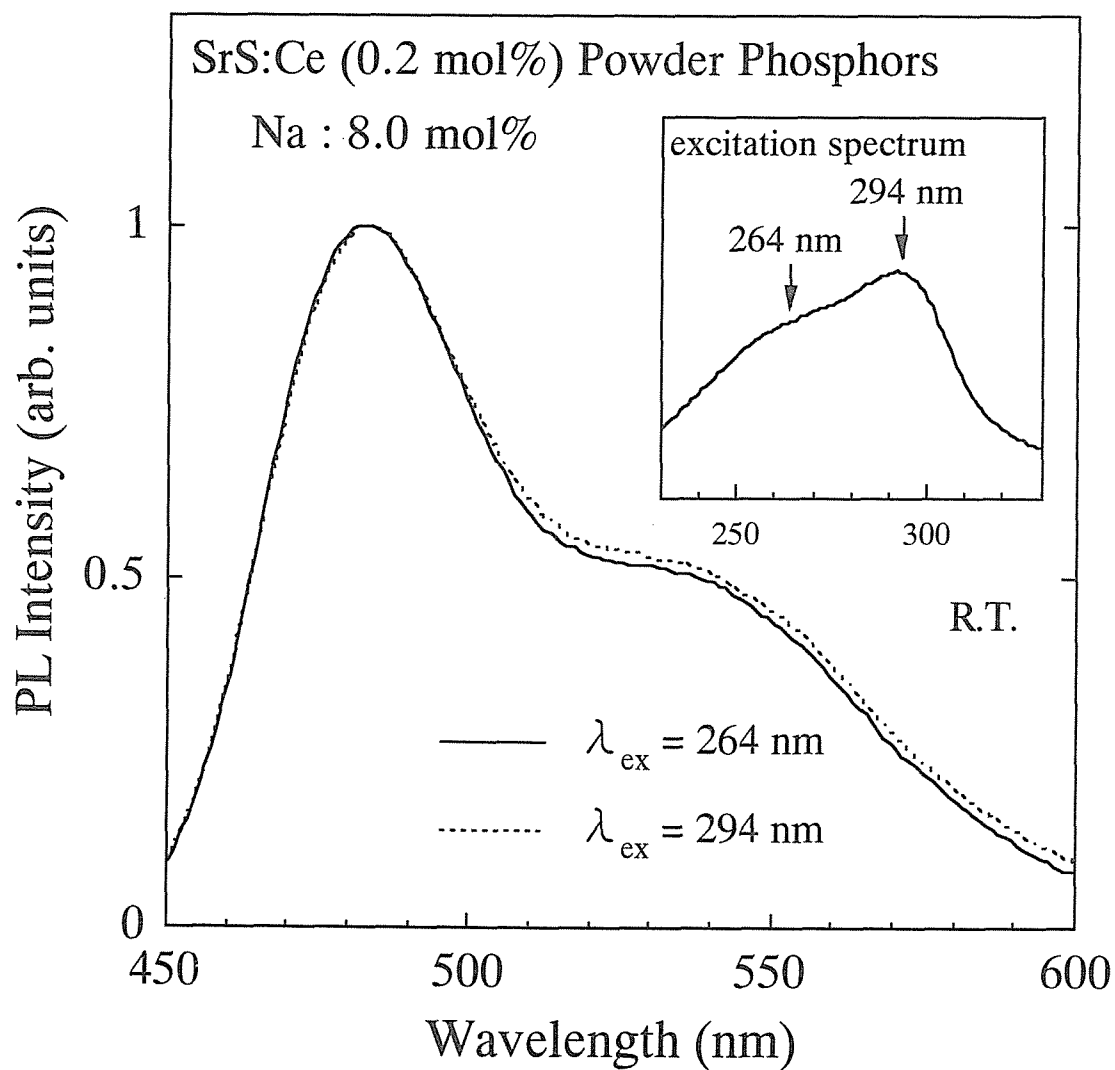


図 3-3-21 Na 添加濃度 8.0 mol% の場合における PL スペクトルの励起波長依存性．励起波長は、264 nm または 294 nm とした．挿入図は、SrS 母体のバンド間励起に起因する励起帯である．矢印は励起波長を表している．

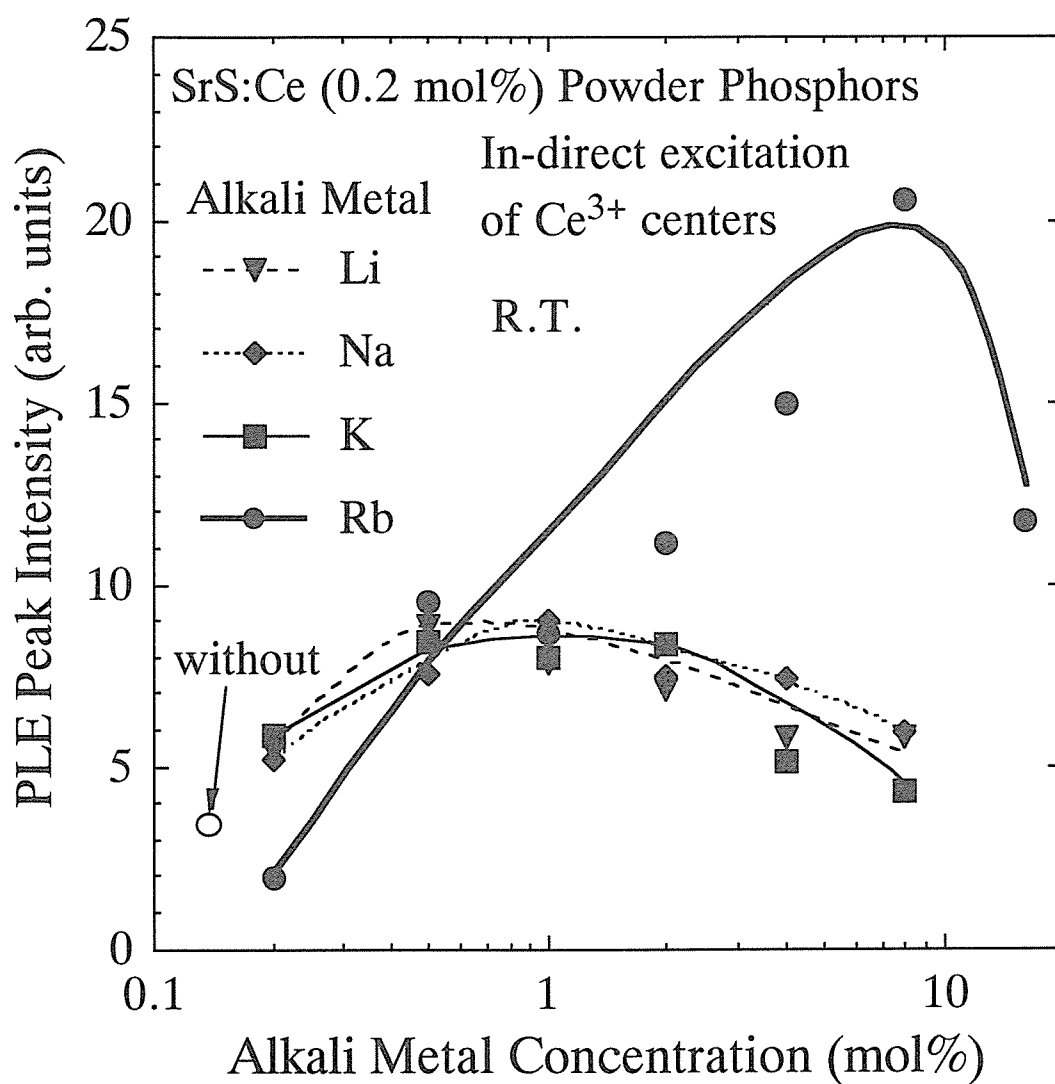


図 3-3-22 PL 励起スペクトルにおいて観測された間接励起帯 (230～320 nm) におけるピーク強度のアルカリ金属添加濃度依存性．参考として，アルカリ金属無添加の試料もプロットした．



#### 3-3-4-6. 低温プロセスの可能性

ここでは、それぞれのアルカリ金属を添加した場合の低温プロセスの可能性について検討を行う。評価試料として、「3-3-4-2. 試料の作製」の作製手順 (b) に基づいて作製した粉末蛍光体を用いる。まず、SEM 観察により、焼成温度に対する SrS:Ce 粒子の変化を調べた。その結果、いずれのアルカリ金属を添加した場合においても、焼成温度が 600°C の場合でさえ、結晶粒の粒子成長が確認された。次に、これらの試料の結晶性を調べるために、X 線源を  $\text{CuK}_\alpha$  とした場合の XRD パターンを測定した。すべての試料において、SrS の rocksalt 構造に起因する回折線が観測された。また、K および Rb を添加して 600°C で焼成を行った試料にのみ、アルカリ金属 (K or Rb) に起因すると思われる回折線が観測された。つまり、低い焼成温度では、SrS 格子中に取り込まれずに残存しているアルカリ金属 (K or Rb) があると推測される。ここで、得られた XRD パターンの 29° 付近に観測される (200) 面に起因する回折線に注目し、各試料の結晶性に対する焼成温度 ( $T_F$ ) 依存性を調べた。表 3-3-5 に (200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM) を示す。比較として、Ce ならびにアルカリ金属を添加せずに作製した試料 (undoped) の半値幅も示す。Li、Na、K 添加の試料では、焼成温度の上昇により、半値幅が狭くなる傾向にあり、Rb 添加の試料では、半値幅は広くなる傾向にあることがわかる。低い焼成温度 (600~800°C) において、Rb 添加の試料は、他のアルカリ金属を添加した場合よりも半値幅は狭かった。Rb 添加の試料では、焼成温度が 600°C の場合に最も半値幅が狭く、これは、Ce やアルカリ金属を添加していない試料よりも小さい値であった。つまり、低い焼成温度 (600~800°C) において、Rb の添加は、結晶性の改善の点でとても有効であるといえる。一方、焼成温度が 900°C 以上の場合では、どのアルカリ金属を添加しても半値幅はほぼ同じであった。

室温条件下において PL 特性の評価を行った。その結果、アルカリ金属を添加したすべての試料において、焼成温度が 600°C の場合でさえ、理想的な  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 5d-4f ( $^2F_{7/2}$ ,  $J = 5/2, 7/2$ ) の遷移に対応した、ピーク波長が約 480 nm と 540 nm のブロードな青緑色発光を呈した。図 3-3-23 に、モニター波長を 480 nm とした場合の各アルカリ金属を添加した試料 [(a) Li、(b) Na、(c) K および (d) Rb] の PL 励起スペクトル (間接励起帯) を示す。図には、焼成温度を 600、900、および 1200°C とした場合の PL 励起スペクトルを示し、

表 3-3-5 XRD パターンの  $29^\circ$  付近に観測される (200) 面に起因する回折線の半値幅 (FWHM) の焼成温度 ( $T_F$ ) 依存性. 比較として, Ce ならびにアルカリ金属を添加せずに作製した試料 (undoped) の半値幅も示す. X 線源を  $\text{CuK}_\alpha$  とした XRD 測定による結果である.

	FWHM of (200) line [deg.]				
$T_F$ ( $^\circ\text{C}$ )	undoped	Li doping	Na doping	K doping	Rb doping
600	0.144	0.174	0.186	0.176	0.130
900	0.156	0.167	0.148	0.152	0.148
1200	0.159	0.165	0.159	0.159	0.165

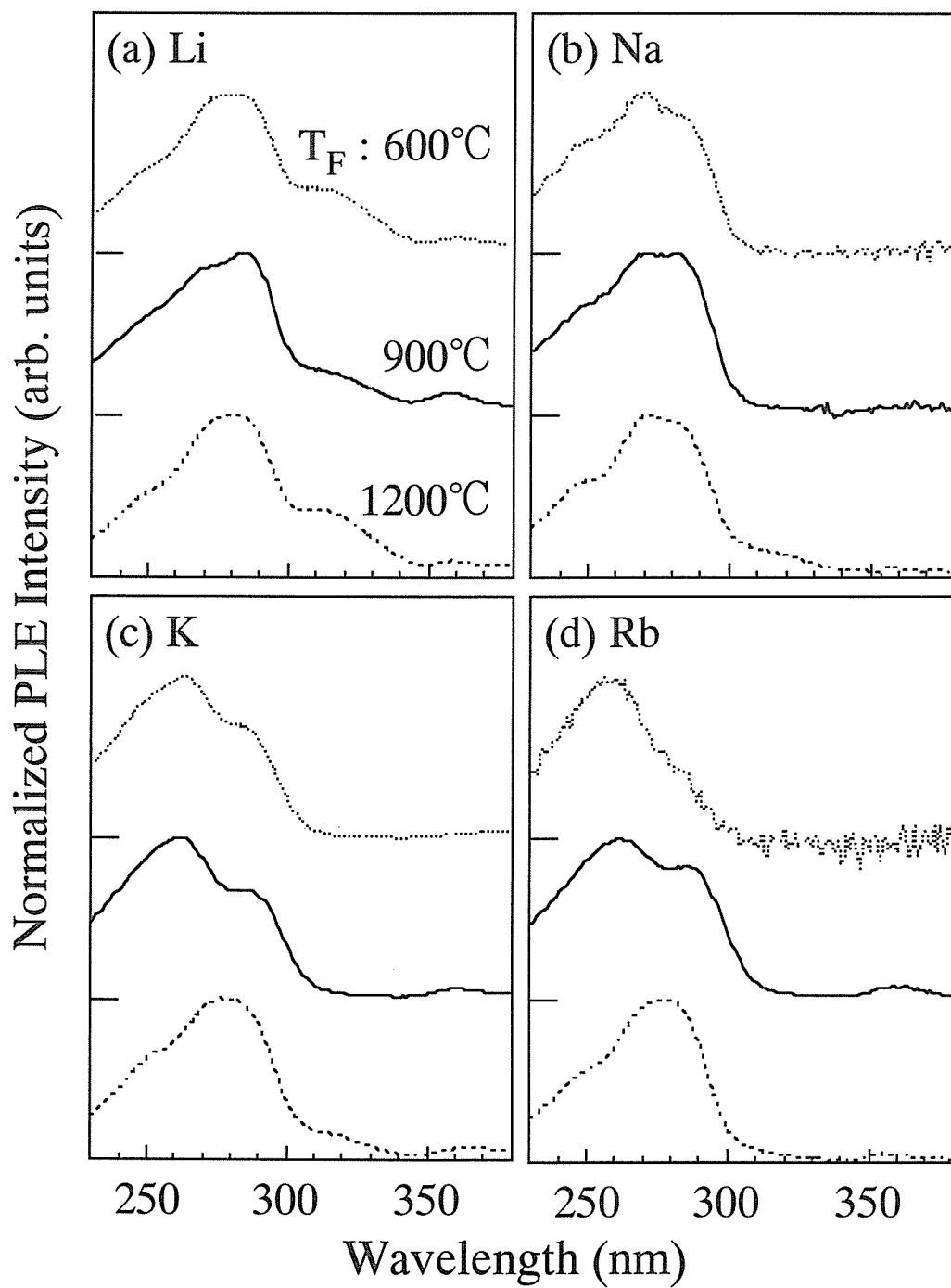


図 3-3-23 各アルカリ金属を添加 [(a) Li, (b) Na, (c) K および (d) Rb] して焼成温度を 600, 900, および 1200°C と変化させた場合の PL 励起スペクトル．モニター波長を 480 nm とした．それぞれピーク強度値において規格化した．

それぞれピーク強度値において規格化した。まず、焼成温度が 600℃ の場合について見ると、Li または Na を添加した場合にはそれぞれ 278 nm または 270 nm に励起帯のピークが存在するのに対し、K または Rb を添加した場合には、260 nm 付近の励起帯が支配的である。この結果は、イオン半径の小さいアルカリ金属を添加した場合、特に Li を添加した場合に、母体内に Sr 欠陥が多く存在していることを示唆している。焼成温度を 900℃ に変化させることにより、いずれの励起帯においても 600℃ で焼成を行った場合よりも 290 nm 付近の励起帯が大きくなる。これは、焼成温度の上昇に伴い、アルカリ金属のフラックス効果が高まっていることを示唆している。また、焼成温度が 1200℃ の場合には、すべての試料において、270 nm 以上の励起帯の成分が顕著になる。これらの励起帯のピーク波長は 278 nm であった。つまり、焼成温度が 1200℃ の場合には、粒子成長が促進されているだけでなく、SrS 母体内に Sr 欠陥が多数生成されていると考えられる。一方、Li を添加した場合 [図 3-3-23(a)] には、主の励起帯 (278 nm) 以外にも、315 nm 付近をピークとする励起帯が観測される。この励起帯は、3-2 節で述べたように、母体内の欠陥 (特に Sr 欠陥) に起因し、Li 添加の試料が、他の試料よりも欠陥が多いことを示唆している。次に、間接励起帯のピーク強度における焼成温度依存性を調べた。図 3-3-24 は各試料のピーク強度をプロットした図である。また、アルカリ金属を添加していない SrS:Ce 粉末蛍光体のピーク強度 (図中の○) もプロットした。アルカリ金属を添加しない場合には、焼成温度が 900℃ 以下の場合には、 $Ce^{3+}$  の発光はほとんど観測されない。これに対して、どのアルカリ金属を添加した場合においても、焼成温度が 600℃ の場合でさえ、 $Ce^{3+}$  の発光が観測された。アルカリ金属を添加して 600℃ で焼成を行った場合の試料における発光強度は、アルカリ金属無添加の場合と比較して約 10~20 倍である。これは、アルカリ金属のフラックス効果による  $Ce^{3+}$  発光中心の SrS 母体内への付活促進が原因であると考えられる。図 3-3-24 より、それぞれのアルカリ金属を添加した試料において最大発光を示す焼成温度は、Li、Na、K、および Rb 添加の場合にそれぞれ 1000℃、900℃、700℃、および 900℃ であることがわかる。つまり、最も低い焼成温度にて効果があるのは K を添加した場合である。一方、これらの温度より高い場合に、発光強度が減少するのは、添加したアルカリ金属が母体中に取り込まれる前、つまり、フラックスとして働く前に、

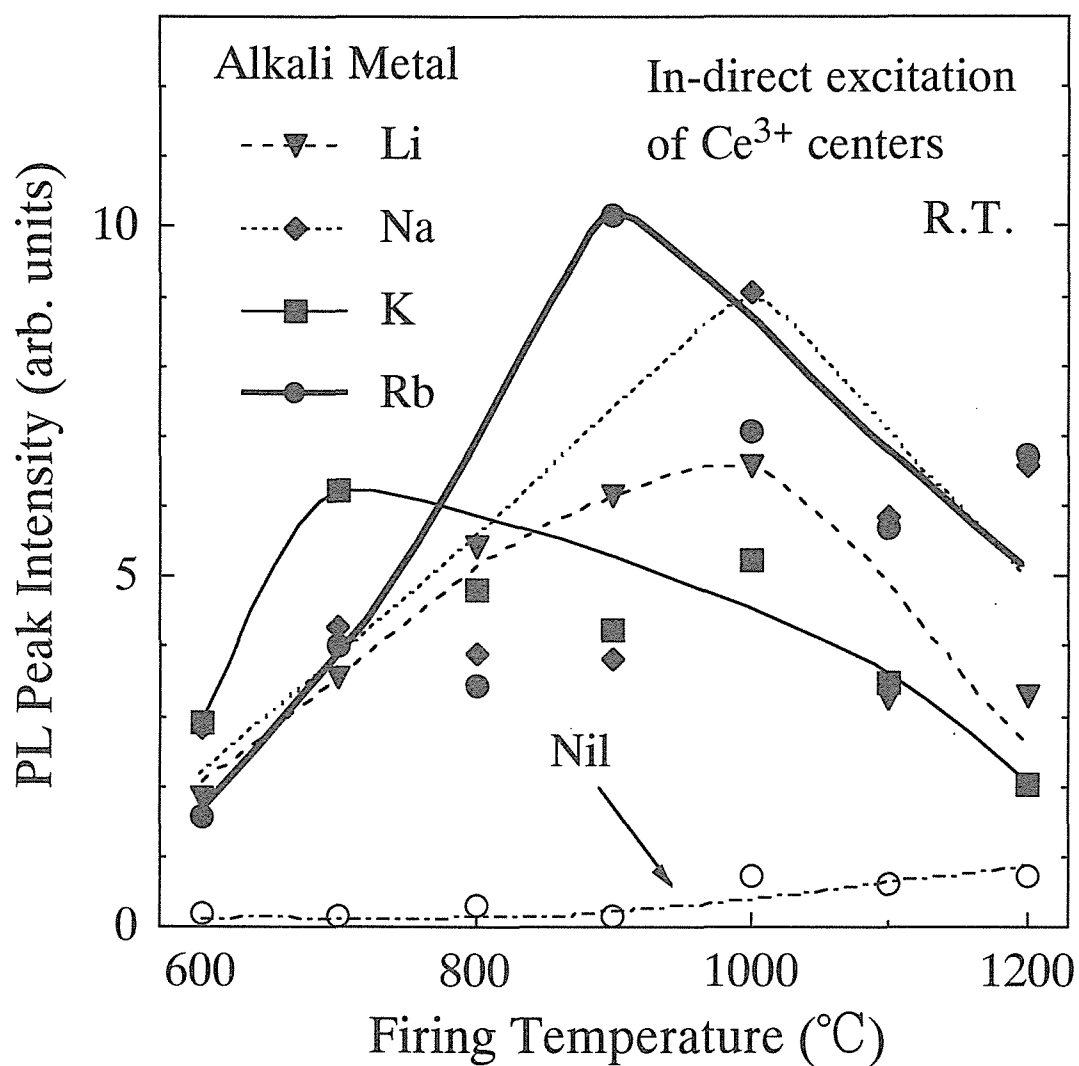


図 3-3-24 それぞれのアルカリ金属を添加した試料における間接励起帯のピーク強度の焼成温度依存性．比較として，アルカリ金属を添加していない SrS:Ce 粉末蛍光体のピーク強度 (図中の○) もプロットした．

外部に蒸発することが原因であると考えられる。これは、焼成後のアルカリ金属の残存量が少ないこと、図 3-3-23 に示した焼成温度が 1200°C の場合の PL 励起スペクトルにおいて、Sr 欠陥に起因する 278 nm の励起帯が顕著に現れていることから示唆される。すべての試料において最も発光強度が高かったのは、Rb を添加して 900°C で焼成を行った試料で、その強度はアルカリ金属無添加のもの (焼成温度 900°C) に比べて約 64 倍であった。

#### 3-3-4-7. フラックス効果のメカニズム

ここでは、アルカリ金属の添加によるフラックス効果のメカニズムについて考察を行う。アルカリ金属のフラックス効果のメカニズムを考える上で重要な要素となるのは、

1. アルカリ金属元素のイオン半径 (表 3-3-2 参照)
2. アルカリ金属硫化物の融点 (表 3-3-2 参照)
3. SrS 母体内の Sr 欠陥の生成
4. 焼成温度

である。

アルカリ金属を添加していない場合の SrS:Ce 粉末蛍光体においては、3-3-2 項で論じたように、1000°C 以上の焼成、つまり Sr 欠陥の生成により  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の母体中への取り込みが促進される。SrS:Ce の融点は >2000°C、 $\text{Ce}_2\text{S}_3$  の融点は 2100°C (真空中) であるために、1200°C 以下の焼成温度条件下における反応は、固相反応であると考えられる。これに対して、低融点を有するアルカリ金属硫化物を添加した場合においては、600°C の焼成でさえ、SrS 結晶粒の変化 (成長) とともに  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の取り込みが促進された。つまり、アルカリ金属硫化物は、それ自体が融解することにより液相反応状態を作り、SrS 母体中へのアルカリ金属の取り込みと共に粒子成長ならびに  $\text{Ce}^{3+}$  の取り込みの促進が生じていると考えられる。図 3-3-24 に示したように各アルカリ金属を添加した場合の  $\text{Ce}^{3+}$  の発光における最適な焼成温度は、添加したアルカリ金属硫化物の融点に依存する。しかし、Rb を添加した試料は K を添加した試料よりも最大発光を示した焼成温度が高い。これはイオン半径が大きく関与していると思われる。添加したアルカリ金属のイオン半径は、大きく分けて Sr のイオン半径 (1.18 Å) よりイオン半径が小さい場合 (Li: 0.76 Å)、ほ

ほぼ等しい場合 (Na : 1.02 Å)、大きい場合 (K : 1.38 Å、Rb : 1.52 Å) に分類することができる。

イオン半径が小さい場合 (Li : 0.76 Å) には、アルカリ金属硫化物が融解して、自由になった Li<sup>+</sup> は容易に SrS 母体内の Sr 欠陥に取り込まれる。また、Li<sup>+</sup> は SrS 格子内を比較的自由に移動することができ、フラックス効果は 4 つのアルカリ金属の中で最も大きいと思われる。Kanehisa らの実験においても同様の結果が得られている。<sup>(3-45)</sup> しかし、その反面、一度蛍光体内に取り込まれた Li<sup>+</sup> は格子内を移動して容易に外部に蒸発するために、その抜けたサイトが結果的に Sr 欠陥となり、結晶性の悪化と欠陥に起因する励起帯の出現を引き起こす。

イオン半径がほぼ等しい場合 (Na : 1.02 Å) には、Li よりも劣るが、自由になった Na<sup>+</sup> が Sr 欠陥サイトに比較的容易に取り込まれる。そのためにフラックス効果も Li に準じて大きいと考えられる。しかし、Na は SrS 格子内に取り込まれると、Sr<sup>2+</sup> と Na<sup>+</sup> のイオン半径がほぼ等しいために、安定に存在し、結果的に蛍光体内に多く残留する。

イオン半径が大きい場合 (K : 1.38 Å、Rb : 1.52 Å) には、容易に SrS 格子内に取り込まれることはないと考えられる。故に、フラックス効果は Li や Na よりも劣る。また、K<sub>2</sub>S や Rb<sub>2</sub>S は低融点を有するために、低い焼成温度にて容易に融解し、SrS 中に取り込まれずに大部分はそのまま外部へ蒸発してしまう。ゆえに、表 3-3-3(b) で示したように低焼成温度における蛍光体内の残存量が少なかったと思われる。Sr<sup>2+</sup> よりもイオン半径がかなり大きい Rb<sup>+</sup> を多く取り込ませるためには、焼成温度を 900°C 以上にして、SrS 格子中の Sr 欠陥の濃度を高くする必要があると考えられる。これが、Rb 添加の試料の PL 発光が 900°C において最大を示した理由であると推測される。また、イオン半径の大きな K<sup>+</sup> や Rb<sup>+</sup> は、SrS 母体内に一度取り込まれると、容易に移動することはできないと思われる。

#### 3-3-4-8. 青色純度の改善

最後に、アルカリ金属の添加による SrS:Ce の青色の色純度の改善について検討を行う。

図 3-3-25 は、Ce 添加濃度を 2.0 mol% とし、Na を添加した場合 (Na : 1.0 mol%) と添加していない場合の SrS:Ce 粉末蛍光体の PL スペクトルである。励起波長は 269 nm とした。

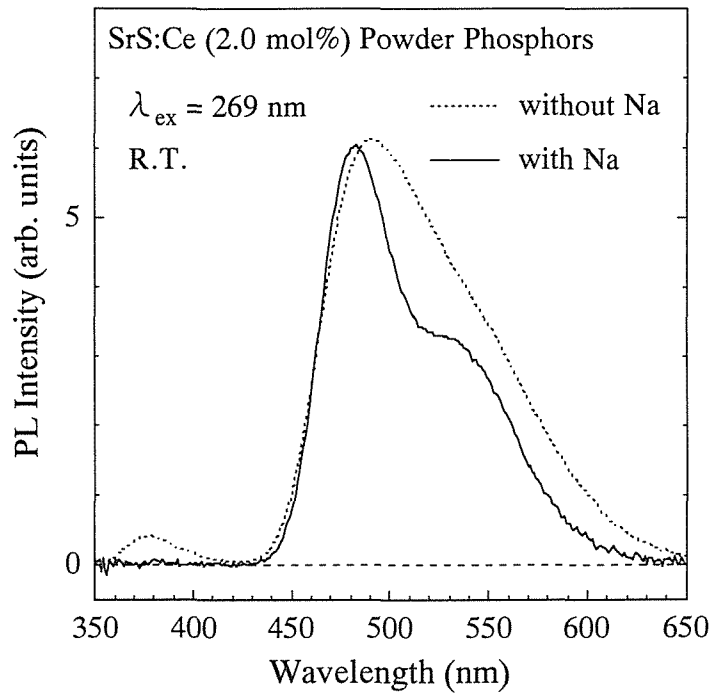


図 3-3-25 PL スペクトルにおける Na の添加効果．励起波長は 269 nm とした．Ce の添加濃度を 2.0 mol% とした場合である．

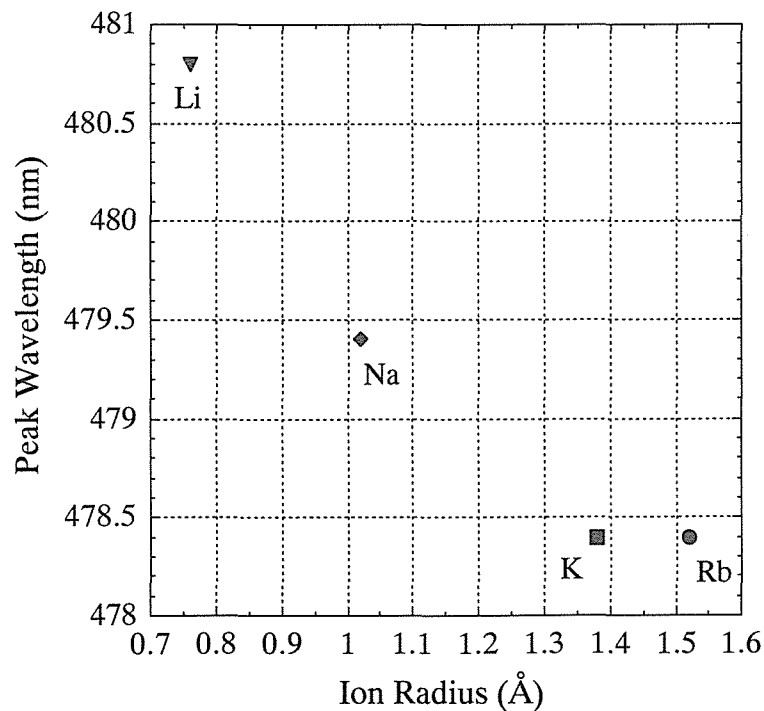


図 3-3-26 PL スペクトルのピーク波長とアルカリ金属のイオン半径の相関．図のプロットは，アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb) を 1.0 mol% 添加し，焼成温度を 900°C にした場合の粉末試料における PL スペクトルのピーク波長である．



なお、Na を添加した試料は 900°C で、添加していない試料は 1200°C で焼成を行った。図 3-3-25 を見ると、Na を添加していない場合には、ピーク波長が 490 nm で、かつ長波長側に裾を引くようなスペクトルが得られた。これは、Ce の高濃度添加による、 $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+}$  複合中心の生成が原因であると考えられる。しかし、Na を添加することにより、発光ピーク強度はほとんど変化しないが、発光色は理想的な  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の青緑色 (ピーク波長: 482 nm) を呈する。つまり、Na を添加することにより、 $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+}$  複合中心の生成を抑制すると共に、 $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Na}^+$  複合中心が生成されていると考えられる。また、Na を添加することにより、Sr 欠陥に起因する 380 nm の発光帯も消滅する。すなわち、Na を始めとするアルカリ金属 ( $\text{M}^+$ ) には、Ce を高濃度添加した場合においても、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の近接化を抑制して、理想的な青緑色発光を呈する  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{M}^+$  複合中心の生成を促進させる効果がある。アルカリ金属を添加する技術は、Ce の高濃度添加による  $\text{SrS}:\text{Ce}$  の高発光効率化を実現することができると考えられる。

次に、アルカリ金属 (Li, Na, K, Rb) を 1.0 mol% 添加し、焼成温度を 900°C にした場合の粉末試料における PL スペクトルのピーク波長について調べた。図 3-3-26 は、ピーク波長とアルカリ金属のイオン半径の関係を示した図である。これを見ると、発光ピークを短波長化させるためには、イオン半径の大きい K や Rb の添加が有効であるといえる。

#### 3-3-4-9. まとめ

4 つのアルカリ金属 (Li, Na, K, or Rb) を添加した場合の  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体における結晶性ならびに発光特性の改善を調べた。

アルカリ金属には、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  結晶粒の成長促進を助けるフラックス効果があることがわかった。そのフラックス効果の大きさは、添加するアルカリ金属のイオン半径の大きさに依存し、小さいイオン半径を有する Li を添加した場合に最も大きいという結果が得られた。また、フラックス効果により、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が  $\text{SrS}$  格子中に多く取り込まれることもわかった。特に、Rb を用いた場合に Ce を 3 価の  $\text{Ce}^{3+}$  として効率良く取り込ませることができた。一方、Li, Na、および K を過剰に添加した場合には、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  の結晶性が悪くなり、かつ、 $\text{SrS}$  母体内に新たな欠陥準位が形成され、発光効率の低下を引き起こした。

しかし、大きいイオン半径を有する Rb を高濃度添加した場合には、Rb 自体の過剰な取り込みが生じない、つまり過度な粒子成長が生じないことから、SrS:Ce の結晶性の改善と共に、SrS 母体のバンド間励起における強い PL 発光が得られた。

アルカリ金属を添加しない場合では、 $\text{Ce}^{3+}$  の発光を得るためには、 $1000^{\circ}\text{C}$  以上の焼成が必要であるが、アルカリ金属を添加することにより、低い焼成温度 ( $600^{\circ}\text{C}$ ) においてさえ、 $\text{Ce}^{3+}$  の理想的な発光が得られた。低焼成温度において最も効果があるのは、K を添加した場合であった。Rb を 1.0 mol% 添加して  $900^{\circ}\text{C}$  で焼成を行った場合において最も強い PL 発光が得られた。その発光強度は、アルカリ金属無添加の試料と比較して約 64 倍に増加した。

さらに、アルカリ金属 ( $\text{M}^{+}$ ) には、Ce を高濃度 (2.0 mol%) 添加した場合においても、 $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+}$  複合中心や Sr 欠陥の生成を抑制して、青緑色発光を呈する  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{M}^{+}$  複合中心を生成させる効果があった。つまり、アルカリ金属を添加することにより、SrS:Ce の本来の青緑色発光を失うことなく、Ce を高濃度化することが可能である。一方、4 つのアルカリ金属の中で、発光ピークをより短波長化させるには、イオン半径の大きい  $\text{Rb}^{+}$  や  $\text{K}^{+}$  の添加が有効であることもわかった。

### 3-3-5. まとめ

本節では、SrS:Ce 粉末蛍光体を作製・評価することにより、SrS:Ce の基礎的な物性を調べた。

Sr / S 組成比の異なる SrS 粉末を出発材料として用い、さらに、焼成温度を変化させることにより、単純な系 (Sr, S, Ce) で構成された SrS:Ce 粉末蛍光体を作製した。その結果、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化は、SrS 母体内の Sr 欠陥の生成量または存在量に依存することがわかった。具体的に述べると、Sr 欠陥の多い (S 組成の大きい) SrS 母体を用いるか、もしくは Sr 欠陥が活発に生成される高い焼成温度 ( $1000^{\circ}\text{C}$  以上) に設定することにより、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の活性化が促進される。また、Ce の添加濃度を変化させた SrS:Ce 粉末蛍光体を作製することより、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込まれ方と Ce の最適濃度について検討を行った。 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心は Sr 欠陥を補償する形で、SrS 格子中に取り

込まれることがわかった。一方、Ce の最適濃度に関しては、出発母体や焼成条件により異なることがわかった。つまり、Ce の添加濃度は、出発母体に用いる SrS 粉末の Sr / S 組成比や、焼成条件などを十分考慮して、決定する必要がある。また、SrS 母体のバンド間励起による発光スペクトルは、励起波長により様々に変化することがわかった。SrS の伝導帯の内部を介した励起による発光では、周りの結晶場にあまり影響を受けていない  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が起源となり、SrS の伝導帯の底を介した励起による発光では、Ce の高濃度添加により生成される  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Ce}^{3+}$  複合中心や、Sr 欠陥により影響を及ぼされた  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{V}_{\text{Sr}}$  複合中心が起源となっていることがわかった。その他に、SrS:Ce 粉末蛍光体内に Sr 欠陥が多く存在している場合には、間接励起帯のピーク波長が長波長側へシフトする傾向があるとわかった。

4 種類のアルカリ金属 (Li, Na, K, Rb) を添加した場合の SrS:Ce を作製し、アルカリ金属が SrS:Ce の結晶性や発光特性に及ぼす効果について検討を行った。その結果、アルカリ金属には、SrS:Ce 結晶粒の成長促進を助けるフラックス効果があり、そのフラックス効果の大きさは、添加するアルカリ金属のイオン半径の大きさに依存することがわかった。また、フラックス効果に伴い、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が SrS 格子中に多く取り込まれることもわかった。特に、大きいイオン半径を有する Rb を添加した場合が最も効果的であった。また、Rb は、高濃度添加することにより、SrS:Ce の結晶性が改善されるとともに、SrS 母体のバンド間励起において強い PL 発光が得られた。一方、アルカリ金属を添加することにより、青緑色を呈する SrS:Ce 粉末蛍光体を、低い焼成温度 ( $600^{\circ}\text{C}$ ) において作製できるということがわかった。最も強い発光を示したのは、Rb を 1.0 mol% 添加して  $900^{\circ}\text{C}$  で焼成を行った場合で、その発光強度は、アルカリ金属無添加の試料と比較して約 64 倍大きかった。また、4 種類のアルカリ金属の中で、発光ピークをより短波長化させるには、イオン半径の大きい  $\text{Rb}^{+}$  や  $\text{K}^{+}$  の添加が有効であることがわかった。

## 3-4. SrS:Cu 粉末蛍光体

### 3-4-1. 序 - SrS 中における $\text{Cu}^+$ の発光 -

付活剤としての Cu は、高い発光効率でよく知られているブラウン管ディスプレイ用の実用緑色発光材料  $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  や  $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  などに用いられている。<sup>(3-53)</sup> これらの発光は、ドナー (D) - アクセプター (A) ペアに由来する発光として説明されている。これに対して、アルカリハライド中の  $\text{Cu}^+$  の発光 ( $\text{NaF}:\text{Cu}^+$ ) は、 $\text{Cu}^+$  イオン内の  $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$  の内殻遷移に起因すると説明されている。<sup>(3-54)</sup> 一方、 $\text{Cu}^+$  で活性化されたアルカリ土類硫化物蛍光体の研究は、古くから行われていたが、良質な母体の作製が困難であることから、発光色がまちまちであったり、また、発光機構に関しても、定かではないという状態が続いた。しかし、PL スペクトルの励起強度依存性において、スペクトルのピーク位置が変化しないことから、アルカリ土類硫化物中の  $\text{Cu}^+$  の発光は、アルカリハライド中の  $\text{Cu}^+$  の発光と同じく、 $\text{Cu}^+$  イオン内の内殻遷移に起因していることがわかった。<sup>(3-21)</sup>

本節では、SrS:Cu 粉末蛍光体における基礎的な発光特性について議論する。Cu の濃度を変化させること、または、付活剤を変化させることにより、周りの状態の異なる Cu 発光中心が存在し、それによる発光特性の変化について説明を行う。さらに、 $\text{Cu}^+$  発光中心が青色発光を呈するための条件について考察を行う。

### 3-4-2. Cu 濃度を変化させた場合

SrS 母体に付活剤として  $\text{Cu}_2\text{S}$  を添加・混合し、 $[\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}]$  雰囲気中、 $1100^\circ\text{C}$  にて 20 分焼成することにより SrS:Cu 粉末蛍光体を作製した。<sup>(3-21)</sup> Cu の添加濃度は、0.05~0.5 mol% と変化させた。SrS 母体は、原材料として  $\text{SrCO}_3$  を用い、 $\text{H}_2\text{S}$  雰囲気中で焼成することにより作製した。<sup>(3-30)</sup> なお、一連の試料作製は、岡山大学の山下信彦先生の研究室において行われた。

図 3-4-1 に得られた試料の室温条件下における PL スペクトル、図 3-4-2 に PL 励起スペクトルを示す。図 3-4-1 において、(a) は励起波長 264 nm の SrS 母体のバンド間励起、(b)

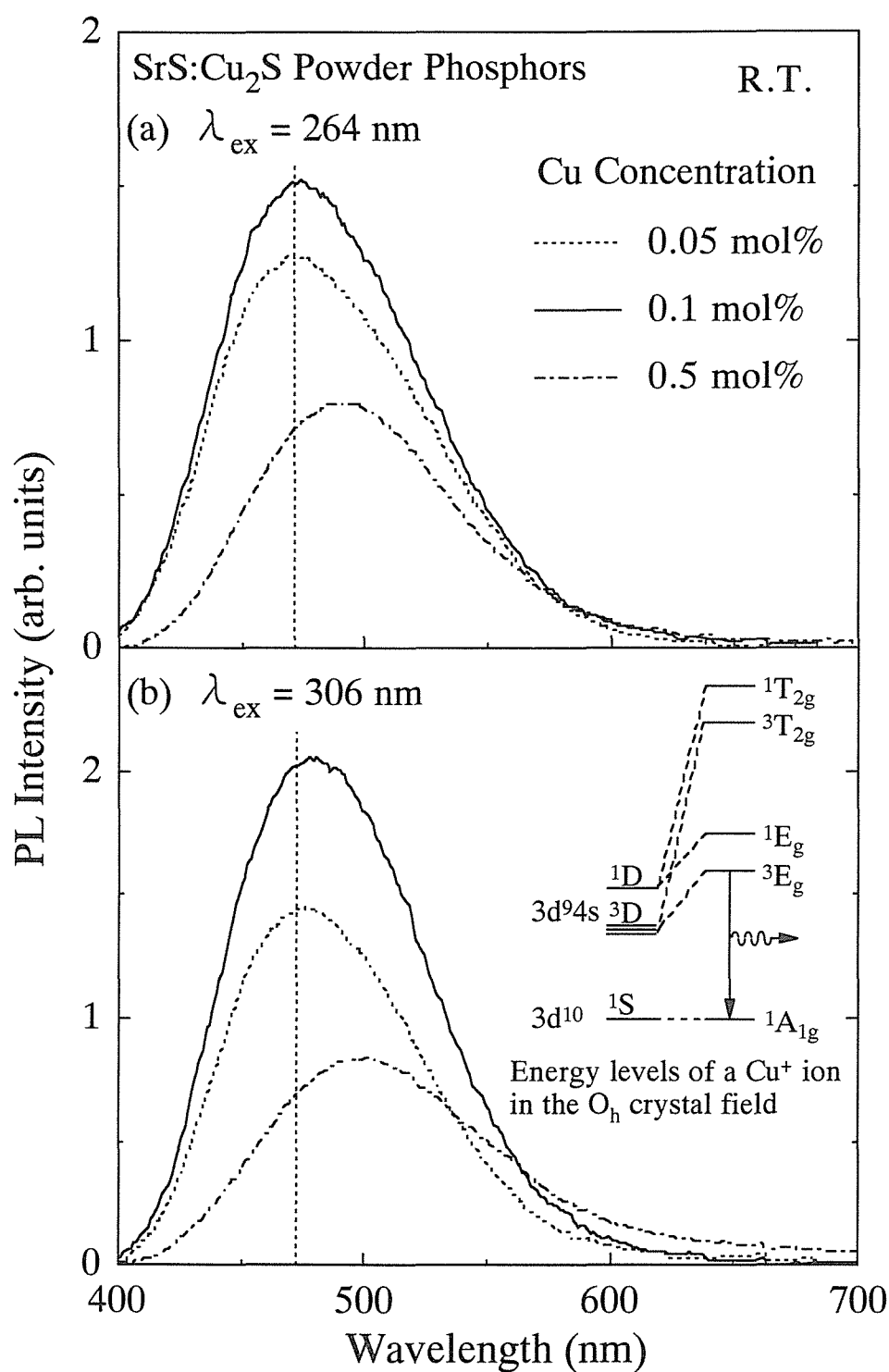


図 3-4-1 Cu の添加濃度を変化させて作製した SrS:Cu 粉末蛍光体における PL スペクトル．(a) は励起波長が 264 nm, (b) は 306 nm の場合である．測定は室温条件下において行った．挿入図として、八面体対称性を有する Cu<sup>+</sup> のエネルギー準位図を示す．

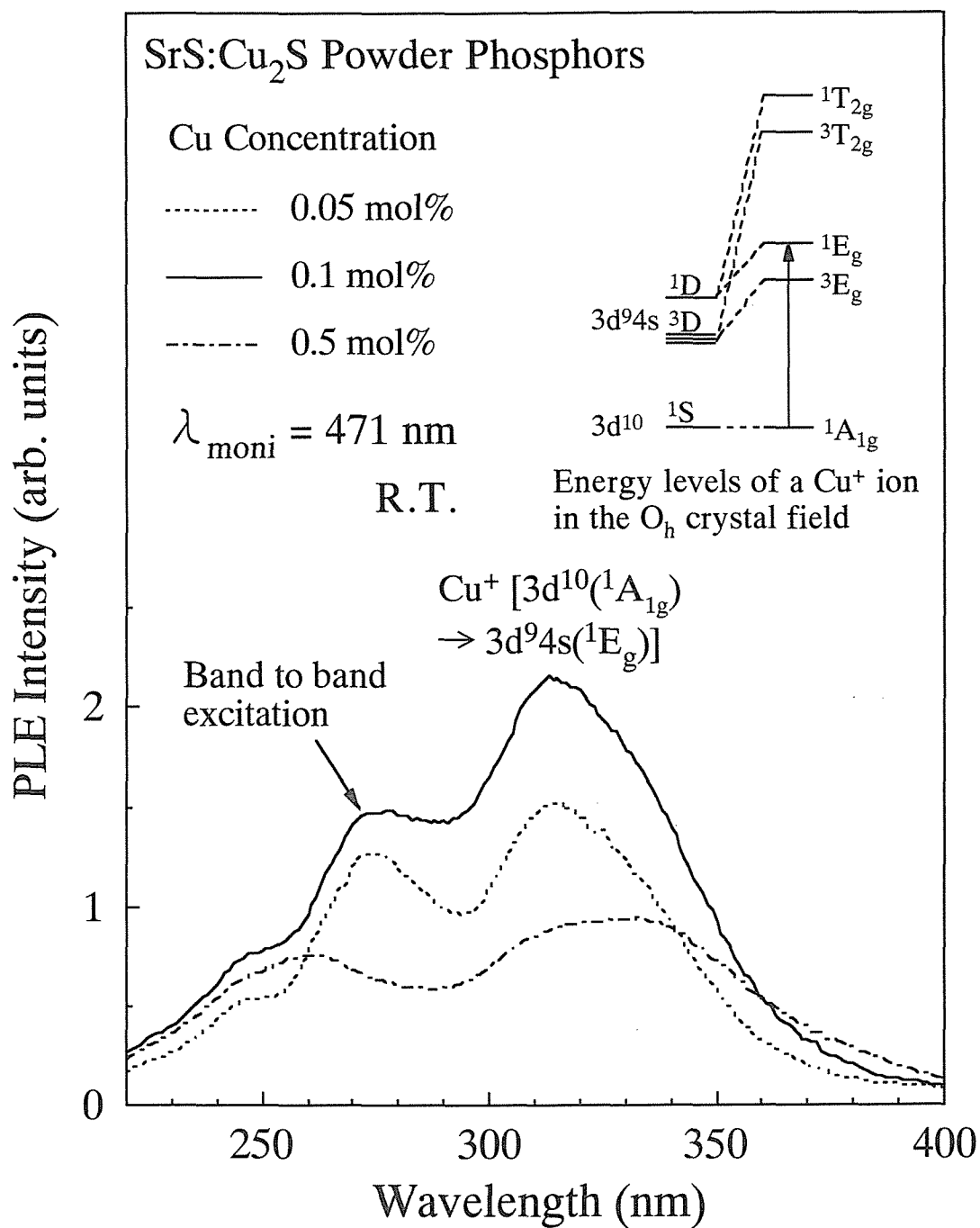


図 3-4-2 Cu の添加濃度を変化させて作製した SrS:Cu 粉末蛍光体における PL 励起スペクトル．モニター波長は 471 nm とした．挿入図として，八面体対称性を有する Cu<sup>+</sup> のエネルギー準位図を示す．

の 306 nm は  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g}) \rightarrow 3d^94s(^1E_g)$  の励起に対応する。図 3-4-1(a) を見ると、Cu 濃度が 0.05 mol% の試料では 470 nm にピークを持つ発光が観測される。Cu 濃度を 0.1 mol% に増加させることにより、ピーク波長は約 5 nm 長波長側にシフトするが、発光強度は約 20% 増加した。さらに 0.5 mol% と添加濃度を増加させることにより、発光強度が減少するとともに、ピーク波長もさらに長波長側に約 20 nm シフトする。これらの発光は、 $3d^94s(^3E_g) \rightarrow 3d^{10}(^1A_{1g})$  の遷移による発光である。このように、Cu の添加濃度を高くすることによりスペクトルが長波長側へシフトするのは、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心が形成されていることが原因であると考えられる。一方、図 3-4-1(b) を見ると、全体的な傾向は (a) と同じであるが、各試料とも、ピーク波長が長波長側に約 5 nm シフトする。図 3-4-2 の PL 励起スペクトルを見ると、260~270 nm に SrS 母体のバンド間励起に起因する励起帯、310 nm 付近に  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g}) \rightarrow 3d^94s(^1E_g)$  の直接励起帯が観測される。すべての試料において 310 nm の励起帯が支配的であることがわかる。また、Cu を高濃度にした場合において、310 nm 付近の励起帯が長波長側に尾を引いていることから、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心が存在していることが示唆される。

図 3-4-3 に発振波長 308 nm の XeCl エキシマレーザを励起光源とした PL 減衰曲線を示す。本測定は室温条件下において行った。また、モニター波長は 465 nm とした。 $\text{Cu}^+$  の発光は、 $3d^94s(^3E_g) \rightarrow 3d^{10}(^1A_{1g})$  の禁制遷移により生ずる。図 3-4-3 を見ると、Cu 濃度が 0.05 mol%、0.1 mol% の減衰曲線は、ほぼ同じような指数関数的な減衰であるのに対し、Cu 濃度が 0.5 mol% の場合は若干速い成分が存在していることがわかる。この結果は、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心が存在する場合において速くなるという、報告にある実験結果と良く対応する。<sup>(3-23)</sup> 減衰時間は Cu 濃度 0.05 mol%、0.1 mol% そして 0.5 mol% の場合に、それぞれ 19、16 そして  $13\mu\text{s}$  が得られた。

### 3-4-3. 付活剤を変化させた場合

付活剤として  $\text{Cu}_2\text{S}$  の代わりに  $\text{CuCl}_2$  を用いて、 $\text{SrS}:\text{Cu}$  粉末蛍光体を作製した。<sup>(3-21)</sup> その他の作製条件は同様である。なお、Cu 濃度は 0.1 mol% と一定にした。これらの試料も、岡山大学の山下先生の研究室において作製された。

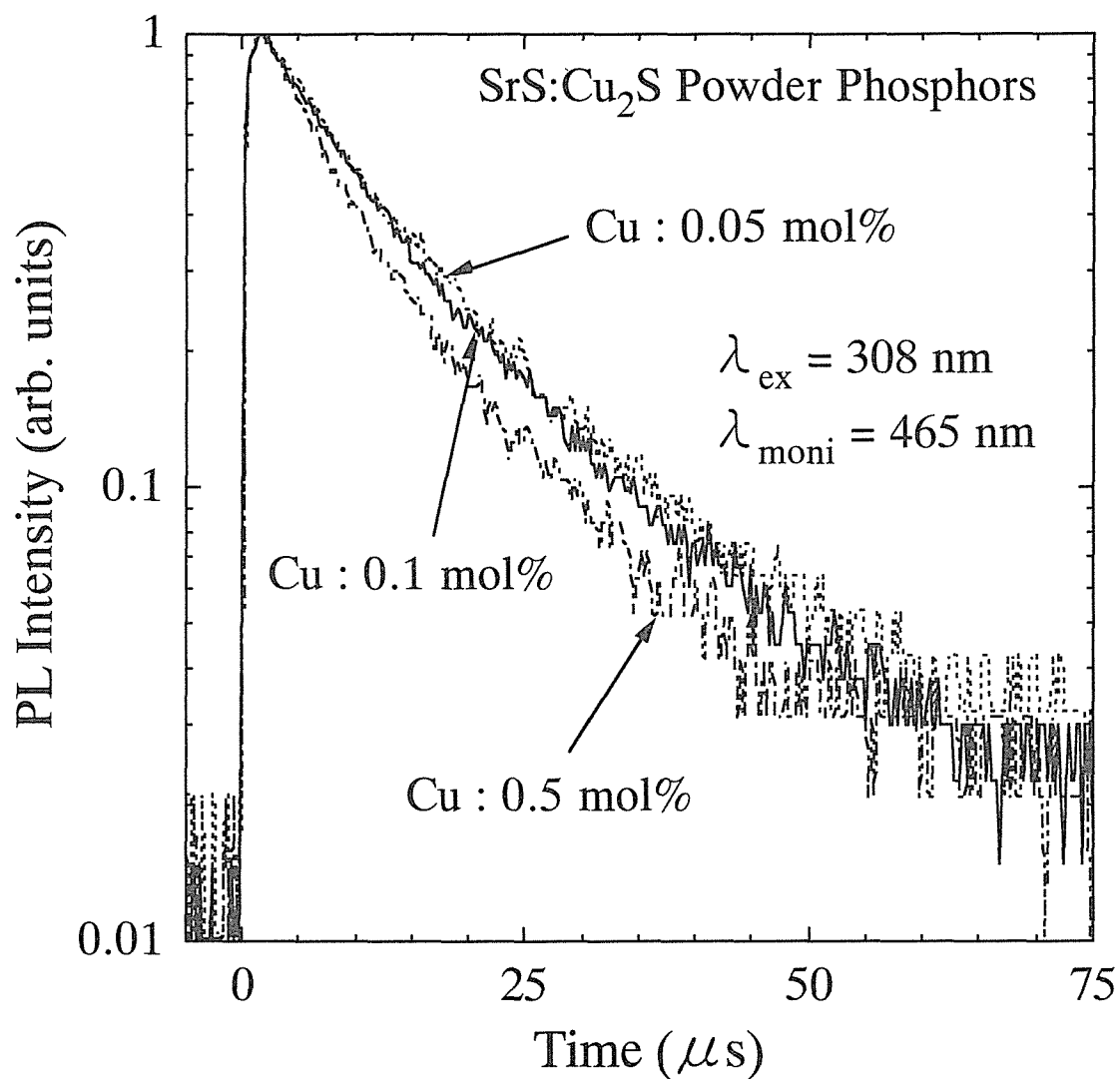


図 3-4-3 Cu の添加濃度を変化させて作製した SrS:Cu 粉末蛍光体における PL 減衰曲線。励起光源として、発振波長 308 nm の XeCl エキシマレーザーを用いた。本測定は室温条件下において行った。モニター波長は 465 nm とした。



図 3-4-4 に得られた試料の室温条件下における PL スペクトル [(a) は 267 nm 励起、(b) は 306 nm 励起]、図 3-4-5 に PL 励起スペクトルを示す。これらの図より、付活剤を  $\text{CuCl}_2$  に変えることにより、いずれの励起波長においても発光強度が増加する。特に、 $\text{Cu}^+$  イオンを直接励起した場合 (306 nm 励起) に、強度が約 2 倍になる。これは、 $\text{CuCl}_2$  の融点 ( $596^\circ\text{C}$ ) が  $\text{Cu}_2\text{S}$  の融点 ( $1129^\circ\text{C}$ ) よりも低いために、焼成時 (焼成温度  $1100^\circ\text{C}$ ) に  $\text{CuCl}_2$  が融解し、 $\text{Cu}^+$  が SrS 格子中に多く取り込まれているのが原因であると考えられる。一方、ピーク位置に関しては大きな変化は見られない。図 3-4-5 の PL 励起スペクトルを見ると、付活剤を  $\text{CuCl}_2$  にすることにより、310 nm 付近の  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g}) \rightarrow 3d^94s(^1E_g)$  の励起帯の強度が大きくなっていることがわかる。この結果からも、 $\text{Cu}^+$  が SrS 格子中に多く取り込まれていることが示唆される。

図 3-4-6 に、図 3-4-3 と同条件にて測定を行った PL 減衰曲線を示す。これを見ると、 $\text{CuCl}_2$  の場合には、減衰の速い成分と遅い成分の両方が観測できる。これは、Cl が SrS 格子中に取り込まれ、 $\text{Cu}^+$  発光中心近傍に存在し、周りの状態の異なる発光中心を形成していることを示唆している。

#### 3-4-4. 周りの結晶場の異なる $\text{Cu}^+$ 発光中心の生成

SrS:Cu の理想的な発光は、Cu を低濃度添加した場合 (0.05 mol%) の 471 nm をピークとする青色発光である。これは八面体対称性を有する  $\text{Cu}^+$  発光中心 (monomer  $\text{Cu}^+$ ) に起因する発光であると考えられる。これに対して、Cu を高濃度 (0.5 mol%) 添加することにより、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心 (aggregated  $\text{Cu}^+$ ) が生成されて、PL スペクトルの強度低下とともに長波長側へのシフトが見られた。ここで、状態の異なる  $\text{Cu}^+$  発光中心の生成について考察を行う。

Cu が発光するには 1 価の陽イオンとして SrS 格子中に付活される必要がある。しかし、置換サイトの Sr は 2 価の陽イオンであり、価数の不一致が生じてしまう。電気的な安定性を保つ一例として、図 3-4-7 (a) のような  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心の生成が考えられる。また、表 3-4-1 に示すように、 $\text{Cu}^+$  イオンのイオン半径は  $\text{Sr}^{2+}$  イオンのイオン半径と比較して非常に小さく、図 3-4-7 (b) のように、同じサイトに 2 個の Cu が存在し、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心

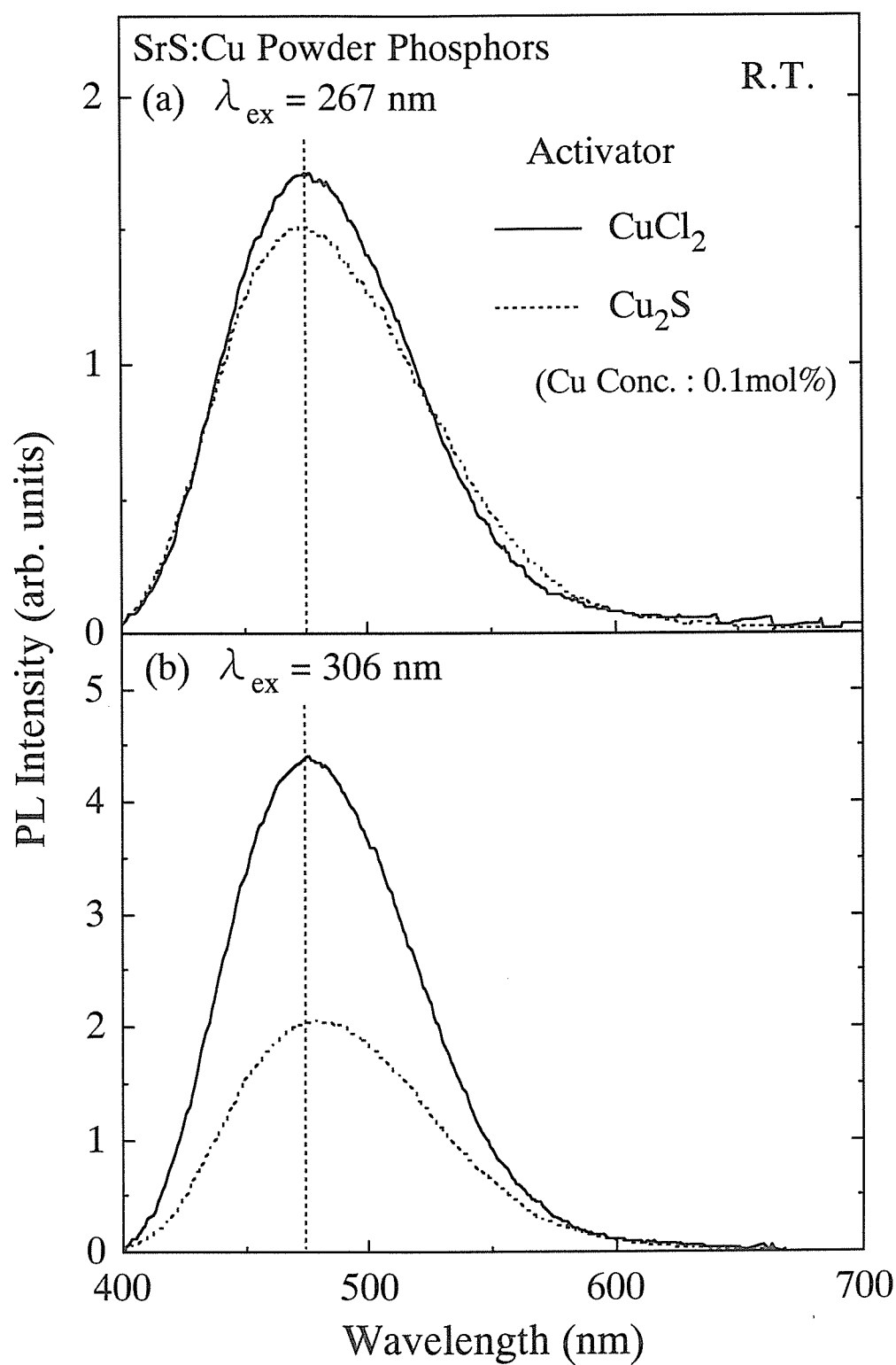


図 3-4-4 異なる付活剤を用いて作製した SrS:Cu 粉末蛍光体における PL スペクトル。  
(a) は励起波長 267 nm, (b) は 306 nm とした場合である。付活剤は,  $\text{CuCl}_2$  と  $\text{Cu}_2\text{S}$  を用いた。

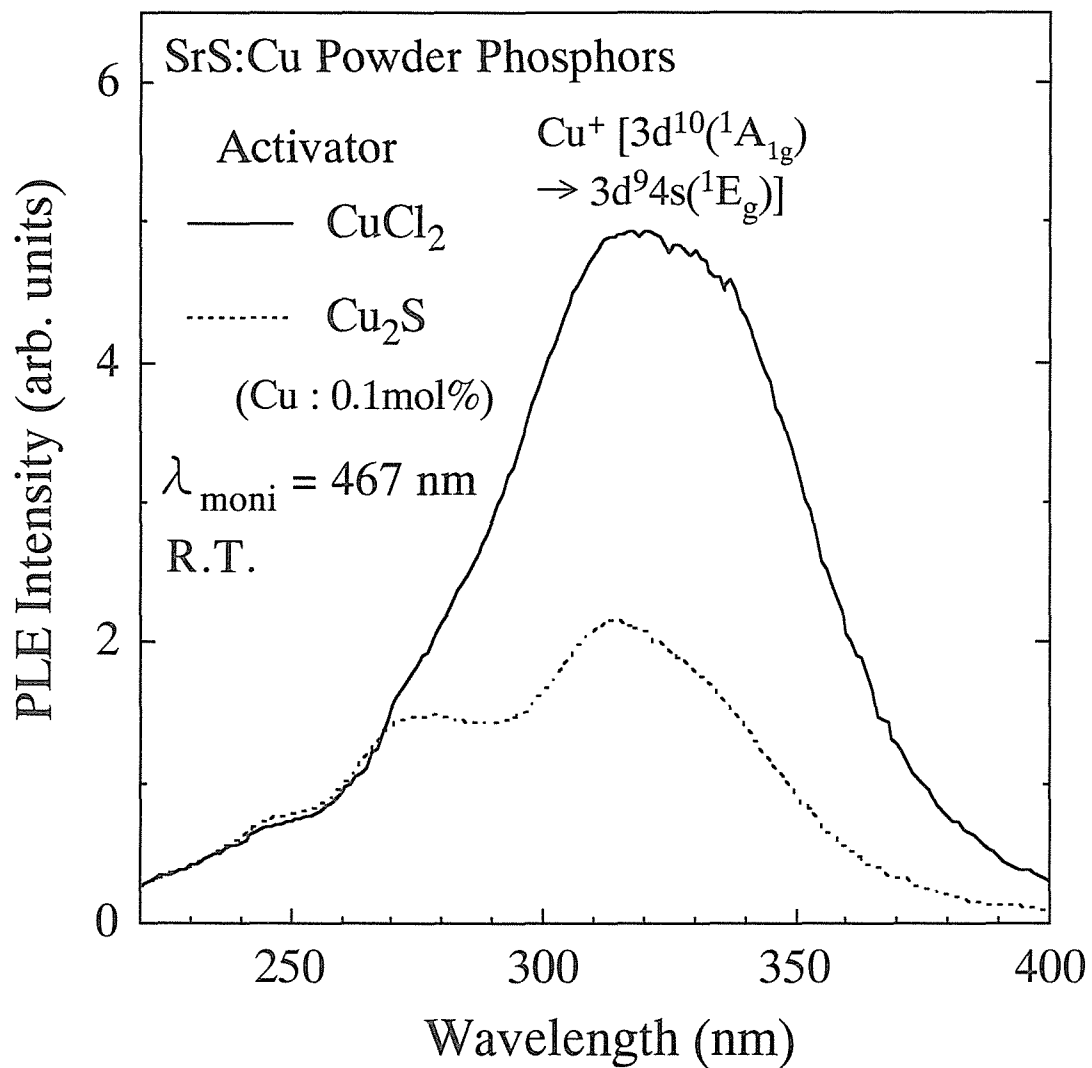


図 3-4-5 異なる付活剤を用いて作製した SrS:Cu 粉末蛍光体における PL 励起スペクトル。モニター波長は 467 nm とした。付活剤は、 $\text{CuCl}_2$  と  $\text{Cu}_2\text{S}$  を用いた。

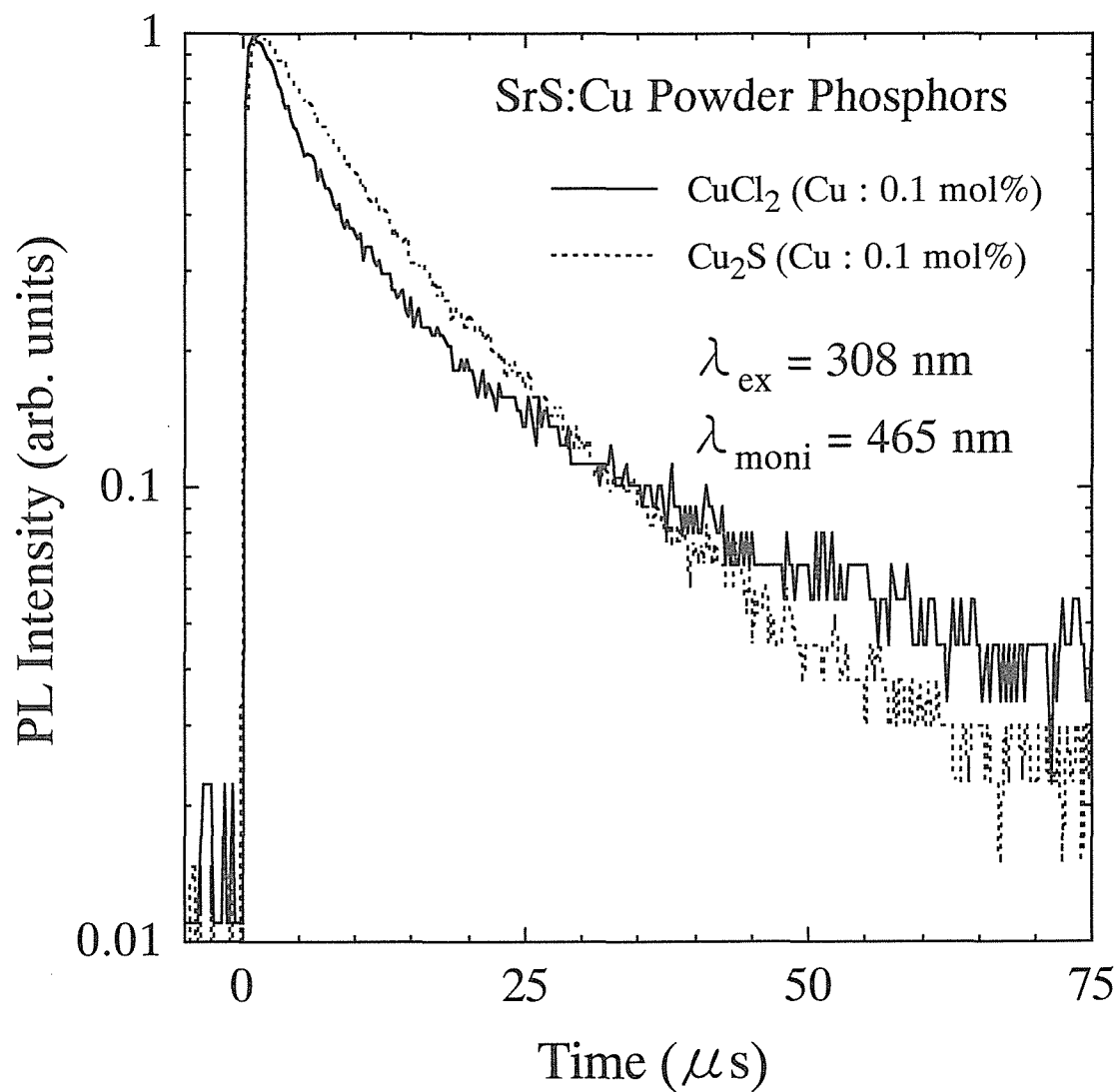


図 3-4-6 異なる付活剤を用いて作製した SrS:Cu 粉末蛍光体における PL 減衰曲線．励起光源として，発振波長 308 nm の XeCl エキシマレーザーを用いた．モニター波長は 465 nm とした．本測定は室温条件下において行った．付活剤は，CuCl<sub>2</sub> と Cu<sub>2</sub>S を用いた．

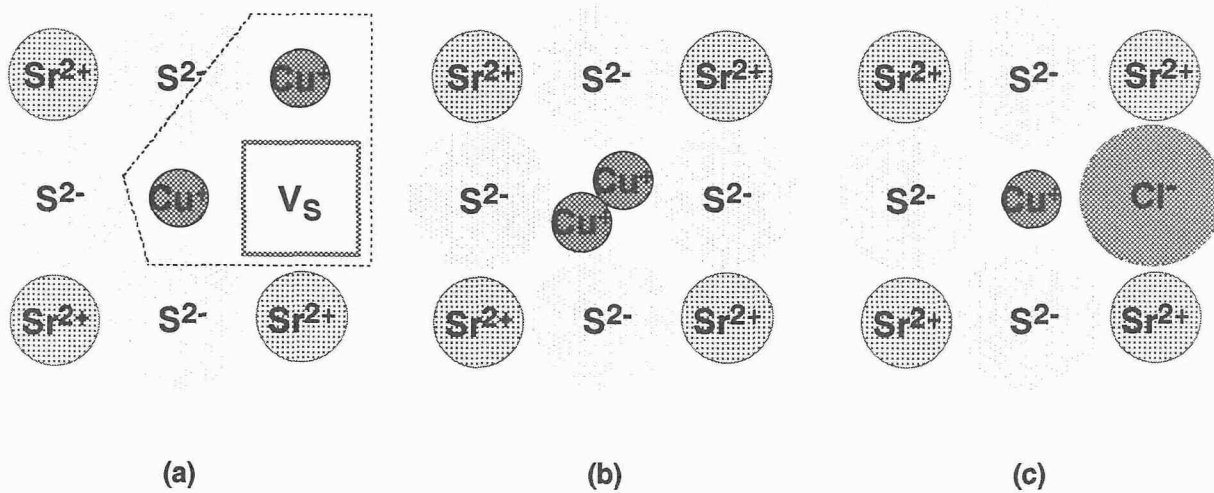


図 3-4-7 Cu の複合中心. (a) は  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+-\text{V}_\text{s}$ , (b) は  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$ , (c) は  $\text{Cu}^+-\text{Cl}^-$  の複合中心である.

表 3-4-1 各元素のイオン半径 [(3-55) R. D. Shannon: Acta Cryst. **A32** (1976) 751]

	ionic radius ( $\text{\AA}$ )
$\text{Sr}^{2+}$	1.18
$\text{Cu}^+$	0.77
$\text{S}^{2-}$	1.84
$\text{Cl}^-$	1.81

が生成されることも考えられる。

一方、付活剤を  $\text{CuCl}_2$  にした場合には、図 3-4-7 (c) のように、Cl が Cu の近くに存在して、 $\text{Cu}^+-\text{Cl}^-$  複合中心が形成されていると考えられる。この複合中心は、電荷を補償をするだけではなく、欠陥生成の抑制、ならびに Cu 発光中心の安定かつ均一な付活を可能にすると考えられる。

SrS:Cu において  $\text{Cu}^+$  発光中心の青色発光を得るためには、Cu 濃度や電荷補償を十分考慮して、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心 (aggregated  $\text{Cu}^+$ ) の生成を抑えることが重要である。特に、1 価の負イオンを持つ Cl などのハロゲンの添加は、 $\text{Cu}^+$  発光中心の近接化、ならびに欠陥の生成を抑制するために、非常に有効であると考えられる。

### 3-4-5. まとめ

Cu の添加濃度を変化させた、または、付活剤を変化させた SrS:Cu 粉末蛍光体に関する PL 特性を評価することにより、理想的な青色発光を呈するための条件を考察した。Cu を過剰に添加することにより、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心の生成による、発光スペクトルの長波長シフトと、発光強度の低下を引き起こした。 $\text{Cu}^+$  発光中心が青色発光を呈するためには、Cu の添加濃度や電荷補償を考慮して、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心の生成を抑制することが最も重要であることがわかった。

### 3-5. まとめ

本章では、材料自体が有しているポテンシャルを見極めるために、SrS 粉末、SrS:Ce 粉末蛍光体および SrS:Cu 粉末蛍光体の検討を行った。

SrS の結晶性と SrS 母体自体の発光には、相関があることがわかった。母体の発光は、紫色から赤色までの幅広い波長領域において観測され、その発光の起源は、母体内の欠陥、主として Sr 欠陥であると論じた。しかも、発光ピーク波長と発光強度は、母体内の欠陥濃度に依存することがわかった。例えば、欠陥濃度が高い場合には、発光ピーク波長の長波長側へのシフトと発光強度の増加が生ずる。一方、母体内の欠陥濃度は、1000°C 以上の焼成を行うことにより高くなった。また、化学量論比を満足する SrS 母体は、作製時の厳密な温度コントロールにより得ることが可能であるとわかった。

SrS:Ce 粉末蛍光体において、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が SrS 格子中に活性化されるためには、SrS 母体内の Sr 欠陥の量を多くすることが重要であるとわかった。Sr 欠陥の多い SrS 母体を出発材料とするか、Sr 欠陥が活発に生成される 1000°C 以上の焼成により、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心は SrS 格子中に多く取り込まれる。また、アルカリ金属を添加した粉末蛍光体より、アルカリ金属には、SrS:Ce 結晶粒の成長促進を助けるフラックス効果、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込みの促進、および低温プロセス化を可能にする作用があることがわかった。特に、大きいイオン半径を持つ Rb の添加は、青色の色純度に優れた高発光効率な SrS:Ce 粉末蛍光体を作製することにおいて、最も有効であるということがわかった。

SrS:Cu 粉末蛍光体において、 $\text{Cu}^+$  発光中心が青色発光を呈するためには、Cu の添加濃度や電荷補償を十分考慮して、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心の生成を抑制して、八面体対称性を有する  $\text{Cu}^+$  発光中心を生成させることが、最も重要であることがわかった。

## 参考文献

- (3-1) N. Yamashita and Y. Michitsuji: J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 2932.
- (3-2) B. Huttli, U. Troppenz, K. O. Velthaus, C. R. Ronda, and R. H. Mauch: J. Appl. Phys. **78** (1995) 7282.
- (3-3) B. Huttli, G. O. Muller, R. Mach, C. Fouassier and P. Benalloul: Advanced Materials for Optics and Electronics **3** (1993) 131.
- (3-4) R. O. Tornqvist: *1997 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1997* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 855.
- (3-5) G. Liu, T. Xiao, K. Lobban and X. Wu: *Proc. 4th Int. Conf. on the Science and Technology of Display Phosphors and 9th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Bend, Oregon, 1998* p. 179.
- (3-6) W. L. Warren, K. Vanheusden, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Tuchman, S. D. Silliman and D. T. Brower: J. Appl. Phys. **80** (1996) 7036.
- (3-7) W. L. Warren, C. H. Seager, S.-S. Sun, A. Naman, P. H. Holloway, K. S. Jones, and E. Soininen: J. Appl. Phys. **82** (1997) 5138.
- (3-8) W. L. Warren, C. H. Seager, E. Soininen, P. Benalloul, C. Barthou, and S.-S. Sun: J. Appl. Phys. **83** (1998) 2788.
- (3-9) 杉元晶子、八島勇、高橋憲之: 特開 2000-129254 (2000).
- (3-10) A. Kato, M. Katayama, K. Sugiura, K. Inoguchi, H. Ishihara, N. Ito and T. Hattori: *Proc. 15th Int. Display Research Conf., Hamamatsu, 1995* (Institute of Television Engineer of Japan, Tokyo, and Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1995) p. 287.
- (3-11) K. Okamoto and K. Hanaoka: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1923.
- (3-12) J. H. Park, I. Yu, H. K. Kim, S. K. Chang, H. L. Park, and C. H. Chung: J. Materials Science Lett. **8** (1989) 285.



- (3-13) H. Ohnishi and T. Okuda: *Proc. SID* **31/1** (1990) 31.
- (3-14) Y. Chubachi and K. Aoyama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 60.
- (3-15) M. Leppanen, M. Leskela, L. Niinisto, E. Nykanen, P. Soininen and M. Tiitta: *1991 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Anaheim, CA, 1991* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1991) p. 282.
- (3-16) B. Huttli, U. Troppenz, H. Venghaus, R. H. Mauch, J. Kreissl, A. Garcia, C. Fouassier, P. Benalloul, C. Barthou, J. Benoit, F. Gendron and C. Ronda: *Materials Science Forum Vols. 182-184* (1995) 263.
- (3-17) S.-S. Sun, E. Dickey, J. Kane and P. N. Yocom: *in conference Record of the 1997 International Display Research Conference, Toronto, 1997* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 301.
- (3-18) P. D. Keir, J. F. Wager, B. L. Clark, D. Li and D. A. Keszler: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 1398.
- (3-19) W. Tong, Y. B. Xin, W. Park and C. J. Summers: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 1379.
- (3-20) T. Nakajima, H. Kominami, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka: *Proc. the 10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, 2000* p. 447.
- (3-21) N. Yamashita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 3335.
- (3-22) B. B. Laud and V. W. Kulkarni: *J. Phys. Chem. Solids* **39** (1978) 555.
- (3-23) N. Yamashita, K. Ebisumori and K. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 3846.
- (3-24) S. S. Lee and S. Lim: *Proc. 19th International Display Research Conference, Berlin, 1999* p. 159.
- (3-25) 蛍光体同学会: 「蛍光体ハンドブック」、オーム社、(1987) p. 261.
- (3-26) 猪口敏夫、鈴木忠二: 日経エレクトロニクス、11月号、(1974) p. 84.
- (3-27) 山下信彦: 応用物理、第**56**巻、第2号、(1987) p. 176.
- (3-28) K. Onisawa, Y. Abe, K. Tamura, T. Nakayama, M. Hanazono and Y. A. Ono: *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 599.

- (3-29) X. Wu: *Proc. 4th Int. Display Workshops, Nagoya, 1997* (Institute of Image Information and Television Engineers, Tokyo, and Society for Information Display, Japan Chapter, Tokyo, 1997) p. 593.
- (3-30) N. Yamashita and S. Asano: *Jpn. J. Phys. Soc.* **56** (1987) 352.
- (3-31) N. Yamashita, S. Iwasaki, S. Asano, M. Ohishi and K. Ohmori: *Jpn. J. Phys. Soc.* **53** (1984) 4425.
- (3-32) S. P. Keller, J. E. Mapes and G. Cheroﬀ: *Phys. Rev.* **108** (1957) 663.
- (3-33) 金子良夫: 博士論文「IIa-VIb 族化合物結晶の光物性」、(1984).
- (3-34) J. Madarasz, T. Leskela, J. Rautanen and L. Niinisto: *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 781.
- (3-35) 日本真空技術株式会社: 「真空ハンドブック」、オーム社 (1992).
- (3-36) E. D. Cater and E. W. Johnson: *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 5353.
- (3-37) V. Shanker, P. K. Ghosh and T. R. S. Reddy: *Indian J. Pure Appl. Phys.* **14** (1976) 193.
- (3-38) P. K. Ghosh and V. Shanker: *J. Luminescence* **20** (1979) 139.
- (3-39) P. K. Ghosh and V. Shanker: *Indian J. Phys.* **53A** (1978) 203.
- (3-40) S. P. Keller: *J. Chem. Phys.* **29** (1958) 180.
- (3-41) W. Lehmann and F. M. Ryan: *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 477.
- (3-42) R. Pandey and P. K. Ghosh: *Solid State Commun.* **38** (1981) 647.
- (3-43) M. Ogawa, T. Shimouma, S. Nakada and T. Yoshioka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 168.
- (3-44) S. K. Varma and V. K. Mathur: *Indian J. Pure Appl. Phys.* **7** (1969) 514.
- (3-45) O. Kanehisa, H. Yamamoto, T. Okamura and M. Morita: *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 3188.
- (3-46) H. Kawai, T. Abe and T. Hoshina: *Jpn. J. Appl. Phys.* **20** (1981) 313.
- (3-47) J. Kreissl: *Phys. Stat. Sol.* **180** (1993) 441.
- (3-48) C. N. King: *J. SID* **4/3** (1996) 153.

- (3-49) S. Tanaka, H. Deguchi, Y. Mokami, M. Shiiki and H. Kobayashi: *1986 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., San Diego, CA, 1986* (Palisades Institute for Research Services, Inc., New York, NY, 1986) p. 29.
- (3-50) W. Tong, L. Zhang, W. Park, M. Chaichimansour, B. K. Wagner and C. J. Summers: *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997) 2268.
- (3-51) J. Kreissl, B. Huttli, U. Troppenz, K.-O. Velthaus, R. H. Mauch and C. Fouassier: *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 5218.
- (3-52) P. Benalloul, C. Barthou, J. Benoit, A. Garcia, C. Fouassier and E. Soininen: *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **9** (2000) 19.
- (3-53) K. Era, S. Shionoya and Y. Washizawa: *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 1827.
- (3-54) S. A. Payne, R. H. Austin and D. S. McClure: *Phys. Rev. B* **29** (1984) 32.
- (3-55) R. D. Shannon: *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.

## 4 章 SrS:Ce 薄膜 EL 素子

### 4-1. 序 - 高輝度化・高発光効率化へのアプローチ -

SrS:Ce が青色発光薄膜 EL (Electroluminescence) 材料として最初に注目されたのは 1984 年のことである。<sup>(4-1)</sup> それ以後、SrS:Ce 薄膜 EL 素子は、多くの蒸着方法により作製されている。表 4-1-1 に、これまでに報告された SrS:Ce 薄膜 EL 素子に関する代表的なものをまとめる。<sup>(4-1~8)</sup> なかでも 1999 年に Seale らにより報告された、電子線 (EB : Electron Beam) 蒸着法により作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子は、90 Hz 駆動にて輝度  $L_{60} = 317 \text{ cd/m}^2$  (しきい電圧よりも 60 V 高い電圧を印加した場合)、CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標値 (0.21, 0.36) という優れた特性を有している。<sup>(4-3)</sup>

これまで SrS:Ce 薄膜発光層の高品質化を目指して、蒸着方法以外にも多くの検討が行われている。SrS の化学量論比の改善や格子欠陥 (S または Sr 欠陥) の抑制を目的とした、外部からの硫黄供給や、<sup>(4-7, 9~15)</sup> Zn の共蒸着<sup>(4-15)</sup> に関して検討がなされている。また、成膜温度を変化させた検討も数多く見られる。<sup>(4-9, 11, 13, 16~18)</sup> さらに、発光層の成膜速度、<sup>(4-13, 19)</sup> ならびに発光層の下層を変化させた場合<sup>(4-20, 21)</sup> の EL 特性に及ぼす影響に関しても検討が行われている。また、異なる付活剤を用いた場合、<sup>(4-22~24)</sup> あるいは電荷補償剤やフラックスなどの共付活剤を添加した場合<sup>(4-2, 4, 6, 25~29)</sup> の報告も数多く見られる。近年では、発光層成膜後の高温熱処理による、青色の色純度や輝度の改善に関する検討が数多く行われている。<sup>(4-30~38)</sup> また、成膜方法として電子線蒸着法を用いた場合には、作製条件の異なる蒸着源ペレットを用いた場合の EL 特性の変化を調べた報告も見られる。<sup>(4-18, 19)</sup> 一方、最近では、厚膜高誘電体層と SrS:Ce 薄膜発光層を組み合わせた SrS:Ce 厚膜高誘電体 EL 素子 (Hybrid EL) に関する検討も行われている。<sup>(4-3, 39, 40)</sup>

3 章において、SrS:Ce 蛍光体に関する重要な知見、例えば、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化条件や、アルカリ金属 (特に Rb) の添加の有効性を見出した。本章では、これ

らの知見を基として、SrS:Ce 薄膜 EL 素子の実用化を視野に入れた検討を行う。SrS:Ce 薄膜発光層の作製には、量産性に優れた電子線蒸着法を採用した。4-2 節では、高品質な SrS:Ce 発光層を作製するために、成膜条件、例えば成膜時の硫黄供給や成長基板温度などの最適化を行う。また、4-3 節では、青色の色純度の改善と低温プロセス化を目指した、アルカリ金属の添加を試みる。さらに、4-4 節では、BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子を作製し、H<sub>2</sub>S ガスによる BaTiO<sub>3</sub> 高誘電体層の還元劣化と、熱分解を行った H<sub>2</sub>S ガスを用いることによる効果について検討を行う。また、4-5 節では、二重絶縁薄膜 EL 素子と厚膜高誘電体 EL 素子の諸特性の違いを考察する。

表 4-1-1 SrS:Ce 薄膜 EL 素子の現状．EB は電子線蒸着法，SP はスパッタ法，MSD は多源蒸着法，ALE は原子層エピタキシー法である．L<sub>a</sub> は，しきい電圧よりも a V 高い電圧を印加した場合の輝度である．

材料	方法	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (lm/W)	CIE(x, y)	駆動周波数 (Hz)	文献
SrS:CeF <sub>3</sub>	-	45 fL	-	-	1000	(4-1)
SrS:Ce,K	EB	200 (L <sub>70</sub> )	-	-	1000	(4-2)
SrS:Ce	EB	317 (L <sub>60</sub> )	-	(0.21, 0.36)	90	(4-3)
SrS:Ce,Ga,F	SP	110 (L <sub>40</sub> )	0.7	(0.26, 0.48)	-	(4-4)
SrS:Ce,F,Cu,Br	SP	300	-	(0.17, 0.37)	1000	(4-5)
SrS:Ce,Cl,Ag	MSD	142 (L <sub>50</sub> )	2	(0.26, 0.47)	60	(4-6)
SrS:Ce	MSD	160 (L <sub>40</sub> )	-	(0.30, 0.51)	1000	(4-7)
SrS:Ce,Na	ALE	106 (L <sub>45</sub> )	-	(0.29, 0.49)	60	(4-8)

## 4-2. SrS:Ce 発光層の高品質化 (I) - 成膜条件の最適化 -

本節では、二重絶縁薄膜 EL 素子における諸特性の更なる向上を目指して、成膜条件の最適化による SrS:Ce 発光層の高品質化を試みる。図 4-2-1 に二重絶縁薄膜 EL 素子構造を示す。基板には石英ガラス基板を用いた。SrS:Ce 発光層は電子線 (EB : Electron Beam) 蒸着法により作製した。第 1 および第 2 絶縁層に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜 (比誘電率 : 6~8) を用いた。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜は、Si (poly-Si ターゲット : フルウチ化学、直径 80 mm、厚さ 5 mm、Purity 5N) と窒素ガスの反応性スパッタ法により作製した。膜厚は約 200 nm とした。ITO (Indium Tin Oxide) 透明導電膜は、ITO 焼結ターゲット (フルウチ化学、 $\text{SnO}_2 = 10 \text{ wt}\%$ 、直径 80 mm、厚さ 5 mm、Purity 4N) を用いて、スパッタ法により約 100 nm 蒸着した。背面電極には、抵抗線加熱法により作製した Al 電極を用いた。

高品質な SrS:Ce 発光層を得るために、以下の 4 つの成膜条件について検討を行う。

1. 成膜速度 (4-2-2)
2. 硫黄供給の方法 - ZnS 共蒸着と  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給 - (4-2-3)
3.  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給の供給量 (4-2-4)
4. 基板温度 (4-2-5)

また、成膜後の熱処理を行った場合 (4-2-6) についても検討を行う。

### 4-2-1. SrS:Ce 発光層の作製

SrS:Ce 発光層は、電子線蒸着法により作製した。図 4-2-2 に本研究において使用した電子線蒸着装置の概略図を示す。本装置は、主に薄膜成長室 (図中の上部)、電子銃室 (図中の下部) および基板交換室から構成されている。電子銃室には、回転 6 連式水冷ハースを有する陰極直熱式自己加速型の電子銃蒸発源 (JEBG-102UB6S : 日本電子株式会社) が設置されている。この電子銃蒸発源は、最大出力 10 kW、加速電圧 4~10 kV [本実験では 4 kV (一定) とした]、偏向角  $180^\circ$  の性能を持つ。また、電子線は X、Y 軸各方向に偏向磁界をかけてスウィープさせることができ、蒸発物に対して一様に電子線を照射させることが可能である。また、基板交換室は、薄膜成長室と独立であるために、薄膜成長室の真空

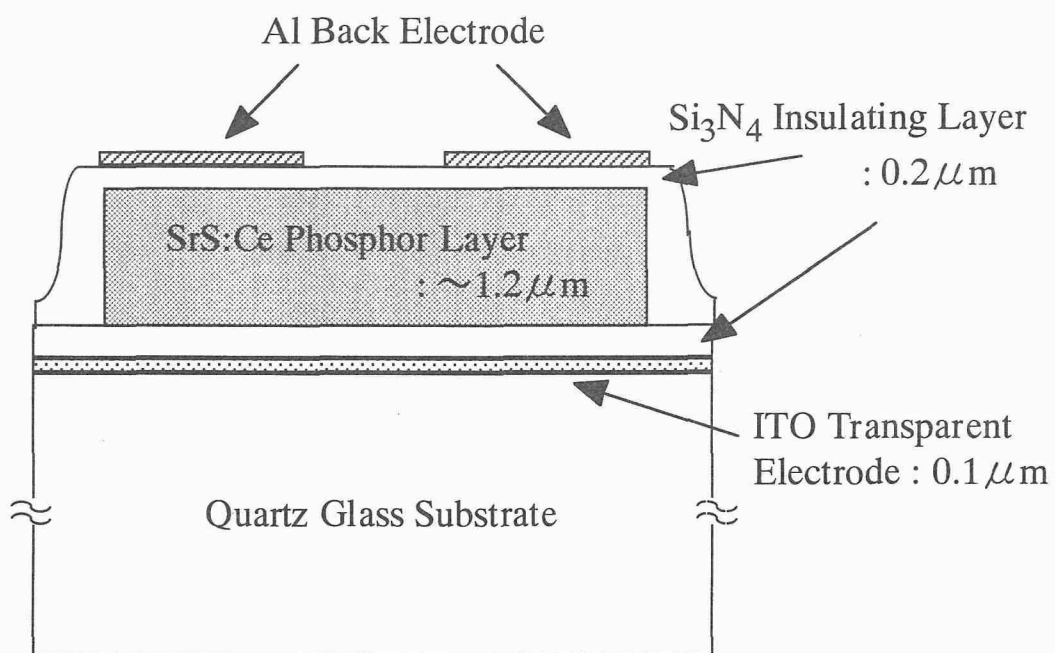


図 4-2-1 二重絶縁薄膜 EL 素子構造。発光層には電子線蒸着法により作製した SrS:Ce 薄膜を用いた。

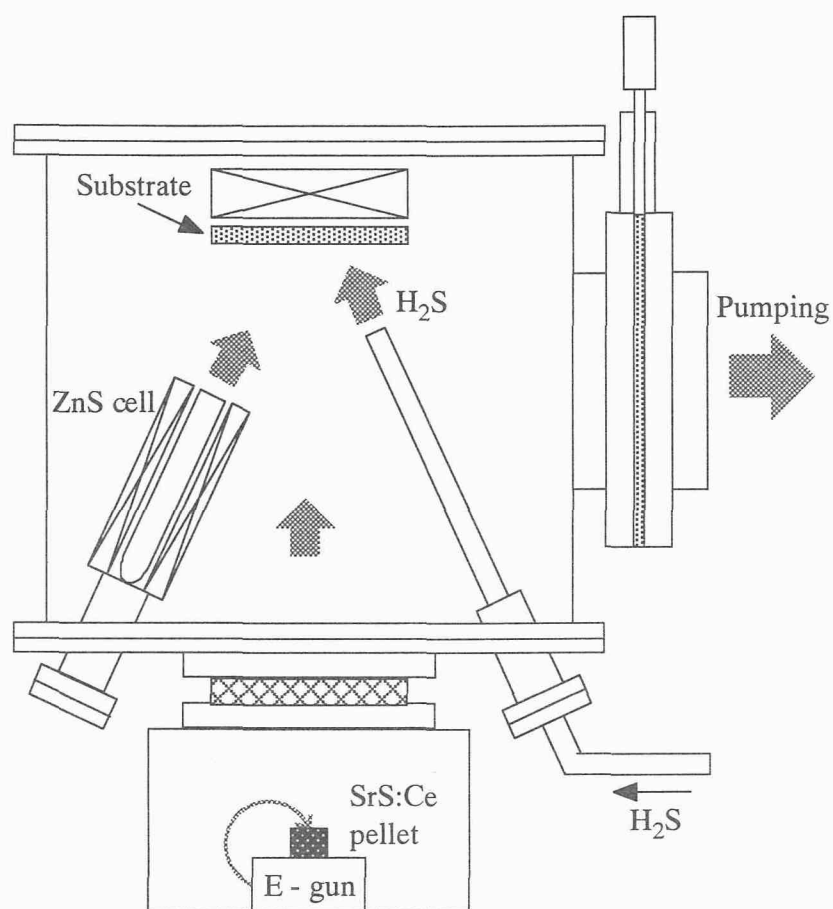


図 4-2-2 電子線蒸着装置の概略図

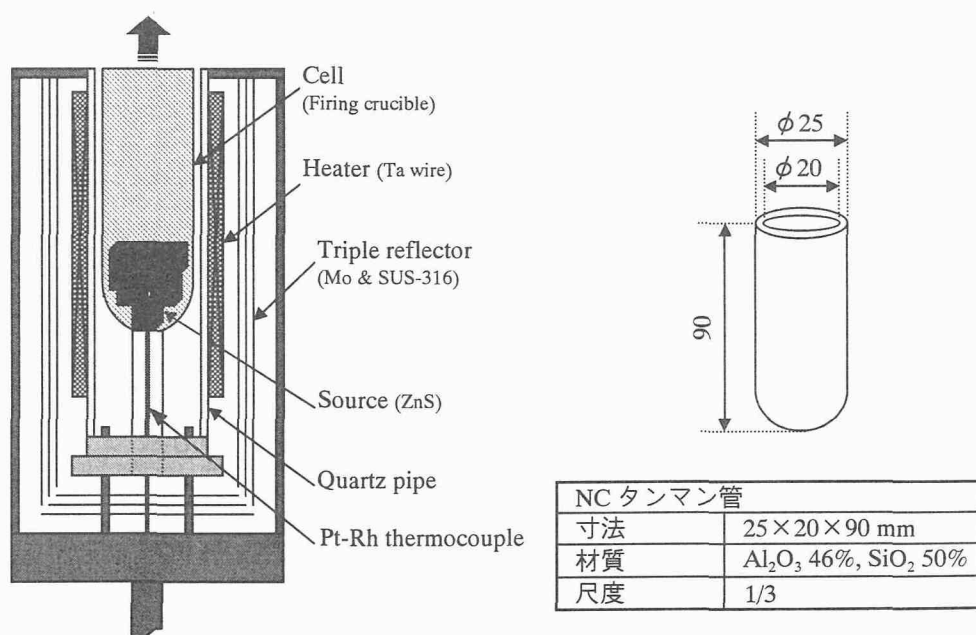


図 4-2-3 ZnS セルの構造



を破ることなく成長基板 (石英基板) を交換することができる。排気系には、油拡散ポンプと油回転ポンプを用い、薄膜成長室において、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$  Pa オーダーの真空を保つことができる。薄膜成長室には、電子線蒸着時の硫黄供給のために、ZnS セルと  $\text{H}_2\text{S}$  導入ポートを設置した。ZnS セルの構造を図 4-2-3 に示す。このセルは、3 重のリフレクタ板を有し、保温力に優れている。この構造により、 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$  程度の昇温が可能になる。蒸発源は、住友電気工業製の ZnS (chunk) を使用した。一方、 $\text{H}_2\text{S}$  導入ポートには、SUS チューブ (1/4) を用いた。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスは、住友精化製の純度 4N のものを用いた。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量はマスフローコントローラーにより制御した。 $\text{H}_2\text{S}$  導入ポートは、後に Ta wire によるヒーターと 5 枚のリフレクタ板を有する  $\text{H}_2\text{S}$  セルに改造する。それに関しては 4-4 節で説明する。

蒸着源ペレットには、SrS:Ce 高密度焼結ペレット (約 15g) を用いた。このペレットは、冷間等方圧加圧 (CIP : Cold Isostatic Press) 法を用いて、CIP 圧 300 MPa にて成形することにより作製した。Ce の仕込量は 0.2 mol% とした。この焼結ペレットは、三井金属鉱業株式会社ならびに神岡鉱業株式会社において作製されたものである。表 4-2-1 に、焼結ペレットの組成分析値を示す。重金属系の組成は ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析法により測定した。これを見ると、やや硫黄過剰なペレットであることがわかる。図 4-2-4 に、同ペレット (表面) の室温条件下における PL (Photoluminescence) および PL 励起スペクトルを示す。励起光源には重水素ランプを用いた。発光ピークは 508 nm である。また、PL 励起スペクトルを見ると、275 nm 付近の SrS 母体のバンド間励起に起因する励起帯よりも 430 nm 付近に観測される  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 間の直接励起帯の方が大きいことがわかる。

表 4-2-1 SrS:Ce 高密度焼結ペレットの組成分析表．重金属系の組成は ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析法により測定した．

元素	単位	分析値
Sr	mol%	49.9
S	mol%	50.0
Ce	mol%	0.20
Fe	ppm	1
Ni	ppm	<1
Co	ppm	<1
Ca	mol%	< 0.01
Ba	mol%	0.03
Pb	ppm	<1
Cu	ppm	<1
Cr	ppm	<1
Mn	ppm	<1

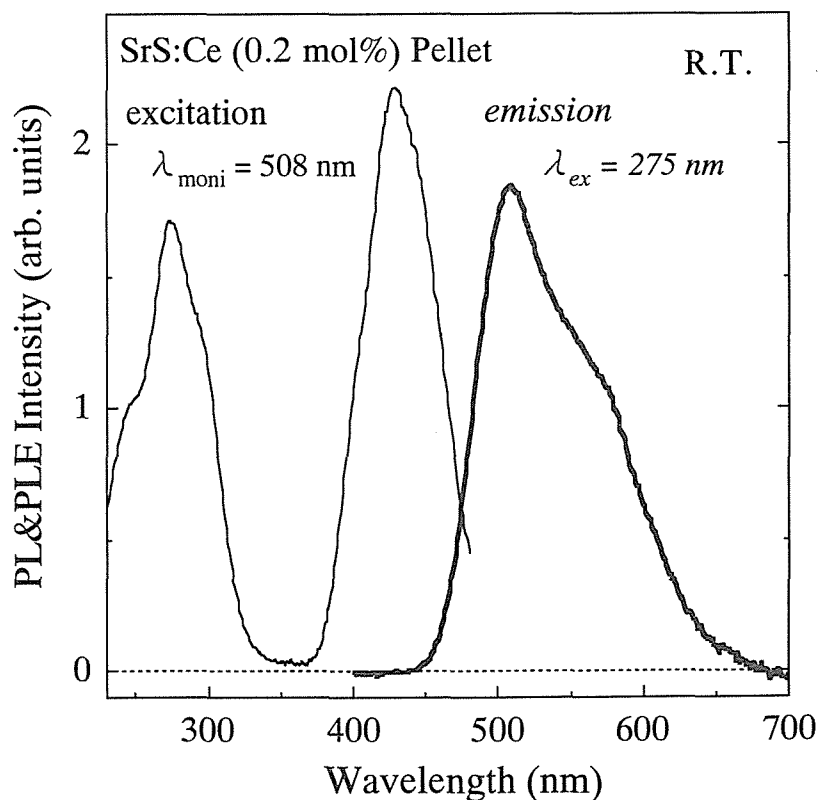


図 4-2-4 SrS:Ce 高密度焼結ペレットの表面における PL および PL 励起スペクトル．モニター波長は 508 nm，励起波長は 275 nm とした．室温条件下で測定を行った．

#### 4-2-2. 成膜速度

SrS:Ce 発光層の成膜速度を変化させた場合について検討を行う。これまでに、EL 特性に対して成膜速度の変化が及ぼす影響を調べた報告が幾つか見られる。Kina らは、電子線蒸着法を用いて成膜速度を 0.05~4.8 nm/sec. (3~288 nm/min.) と変化させた SrS:Ce 薄膜 EL 素子を作製し、成膜速度に対する輝度の変化を調べている。<sup>(4-13)</sup> 彼らは、成膜速度を 0.16 nm/sec. (9.6 nm/min.) に設定した場合に、SrS:Ce 発光層の結晶性の改善に伴って輝度が最も高くなることを示している。Okamoto らは、成膜速度を変化させた場合の輝度と薄膜中の酸素不純物濃度の相関を調べ、成膜速度には最適値があることを示している。<sup>(4-19)</sup> 一方、電子線蒸着法により作製した CaS:Eu においても成膜速度を 0.09~8.6 nm/sec. (5.4~516 nm/min.) に変化させた場合の検討が行われている。<sup>(4-41)</sup> ここでは、成膜速度を速くすることにより、CaS:Eu 結晶粒の増大、CaS:Eu の結晶性の改善、Eu<sup>2+</sup> 発光中心の均一化、および輝度の増加が生じることを実験的に明らかにしている。

本研究では、Onisawa らと同様に、<sup>(4-41)</sup> 電子銃の加速電圧を一定にして、電子銃のカソードのフィラメント電流を変化させることにより、成膜速度を変化させた。加速電圧は 4 kV に、フィラメント電流 (エミッション電流:  $I_e$ ) は 200~350 mA の範囲で変化させた。SrS:Ce 発光層の成膜条件を以下に示す。なお、成膜後の熱処理は行っていない。

##### <成膜条件>

成膜方法: 電子線蒸着法

基板: 石英ガラス基板

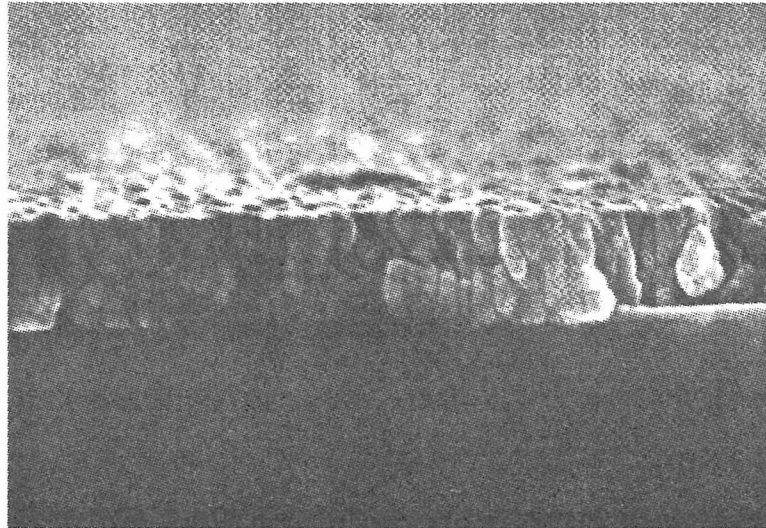
蒸着源: SrS:Ce 高密度焼結ペレット (Ce 仕込量: 0.2 mol%)

基板温度: 650°C

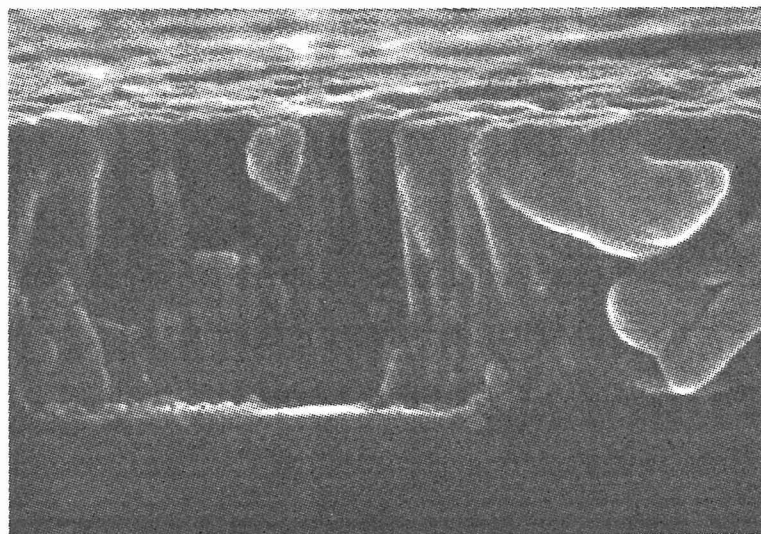
硫黄供給: ZnS 共蒸着

エミッション電流  $I_e$ : 200~350 mA

図 4-2-5 に電子銃のエミッション電流  $I_e$  を (a) 200 または (b) 350 mA とした場合の断面 SEM (Scanning Electron Microscope) 像を示す。この断面 SEM 像より、 $I_e = 200$  mA および



(a) Deposition Rate : 17 nm/min. ( $I_e = 200$  mA)



(b) Deposition Rate : 340 nm/min. ( $I_e = 350$  mA)

図 4-2-5 電子銃のエミッション電流  $I_e$  を (a) 200 または (b) 350 mA とした場合の断面 SEM 像

350 mA の場合の膜厚は、それぞれ約 540 nm と 約 1550 nm であることがわかる。また、成膜時間はそれぞれ 31 分 40 秒 ( $I_e = 200$  mA) と 4 分 30 秒 ( $I_e = 350$  mA) であったことから、成膜速度は、それぞれ約 17 nm/min. ( $I_e = 200$  mA) および約 340 nm/min. ( $I_e = 350$  mA) と求めることができる。断面 SEM 像から、いずれの薄膜も柱状の多結晶体により構成されていることがわかる。特に、 $I_e$  を高くした場合 (350 mA) には、低い場合 (200 mA) よりも、SrS:Ce 結晶粒が大きい。これは、Onisawa らの結果と一致する。<sup>(44)</sup> つまり、 $I_e$  を高くした場合には、蒸着源ペレットの表面温度が高くなり、大きな運動エネルギーを持つ原子 (または分子) が成長基板上に到達し、基板上においてより反応活性な状態になっていると考えられる。しかし、 $I_e$  が高い場合にのみ、成長初期段階においては Dead Layer が観測される [図 4-2-5(b)]。

図 4-2-6 に同薄膜試料の X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) パターンを示す。いずれの薄膜試料においても  $29^\circ$  付近に観測される (200) 面に起因する XRD ピークが支配的であることがわかる。つまり、 $\langle 100 \rangle$  軸に配向した SrS:Ce 薄膜である。また、成膜速度が 17 nm/min. の場合に、(200) 面に起因する XRD ピークの強度が大きく、かつ、その半値幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) は小さい値が得られた。つまり、成膜速度を遅くした場合に、結晶性が良く、かつ格子欠陥が少ない SrS:Ce 薄膜を得ることが可能であることがわかる。

次に、重水素ランプを励起光源にした場合の SrS:Ce 薄膜の PL 特性について検討を行う。試料は石英ガラス基板上に堆積させた SrS:Ce 薄膜である。図 4-2-7 に室温条件下における PL および PL 励起スペクトルを示す。励起波長は、SrS 母体のバンド間励起のエネルギーに相当する 263~273 nm とした。つまり、これらのスペクトルは薄膜表面付近の発光を観測している。また、PL 励起スペクトルにおけるモニター波長は、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$  の遷移に対応する発光帯のピーク波長を選択した。図に示す実線と点線のスペクトル (PL および PL 励起スペクトルのいずれの場合において) の違いは、励起光の SrS:Ce 薄膜への照射する面の違いである。実線のスペクトルは、図 4-2-8(a) に示すように、SrS:Ce 発光層の成長終了直前の面 [以後、(a) 面と記述する] に励起光を照射し、それによる発光を表している。これに対して、点線のスペクトルは、図 4-2-8(b) に示すよう

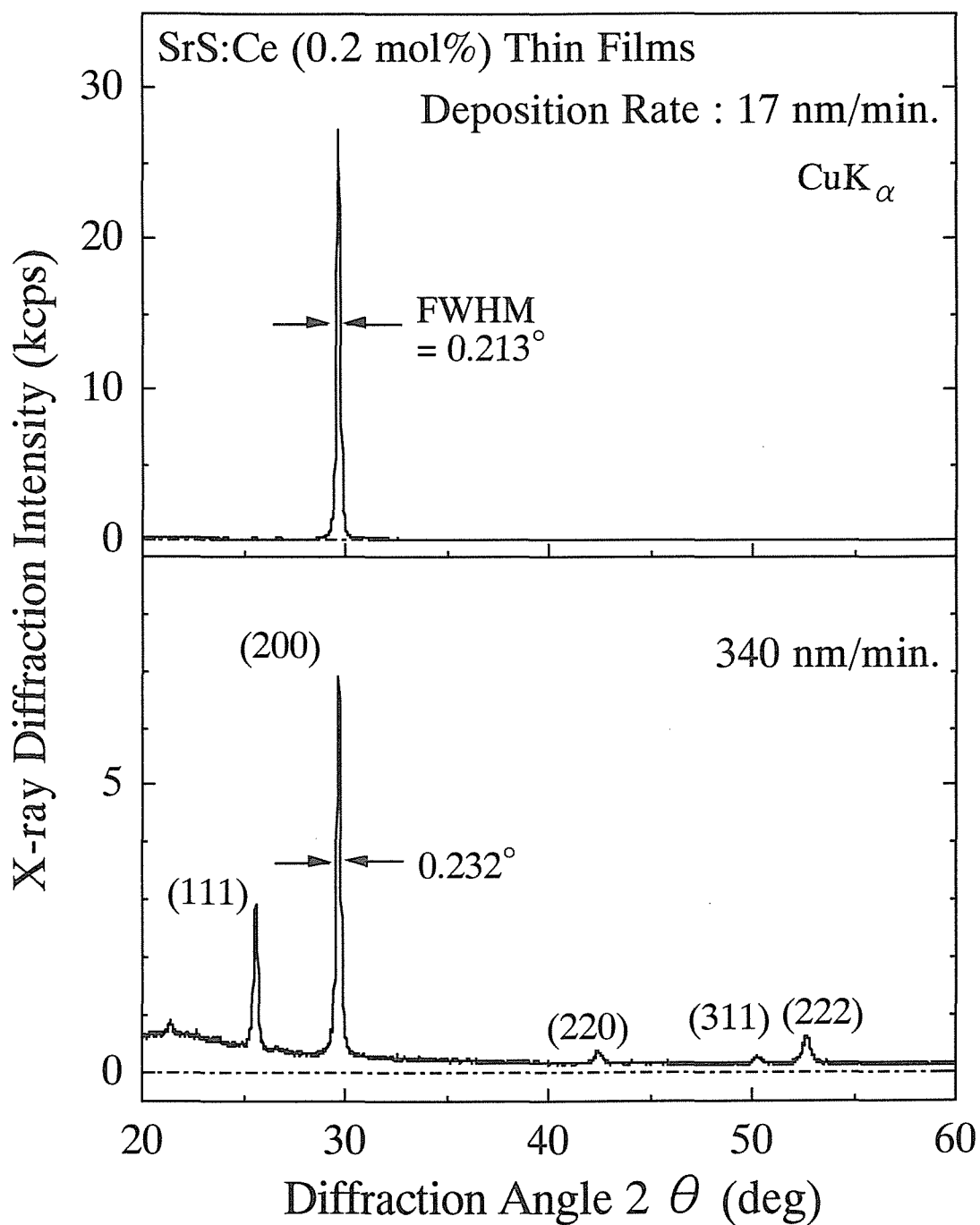


図 4-2-6 成膜速度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜における X 線回折パターン．X 線源に  $\text{CuK}\alpha$  を用いた．

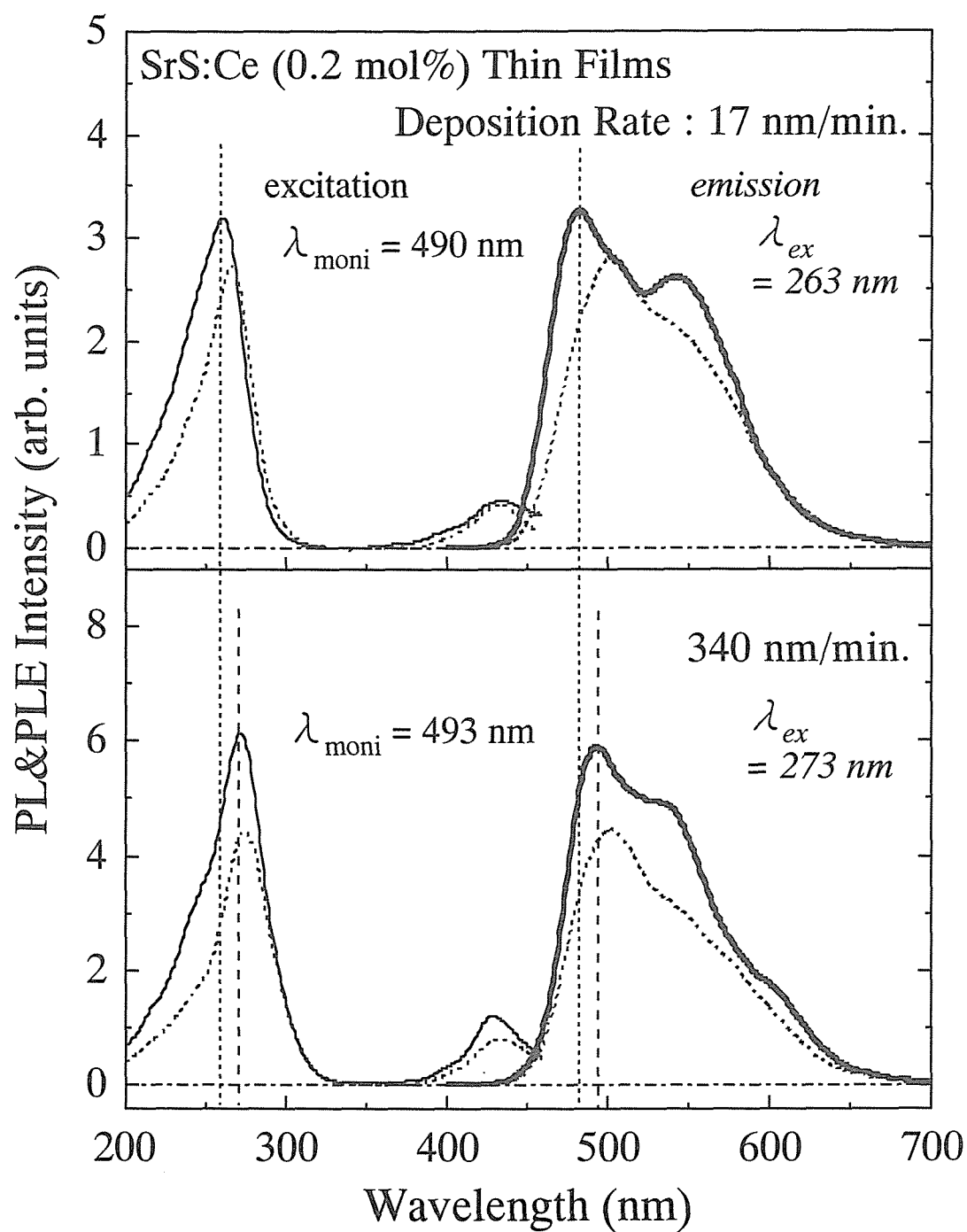


図 4-2-7 成膜速度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜における PL および PL 励起スペクトル。実線のスペクトルは成長終了直前 [図 4-2-8(a) 参照], 点線のスペクトルは成長初期段階 [図 4-2-8(b) 参照] において観測したものである。

に、成長初期段階の面 [以後、(b) 面と記述する] に励起光を照射した場合の発光を表す。(b) 面におけるスペクトル (点線) は、石英ガラスを、励起光と試料の発光が透過している。図 4-2-7 における点線のスペクトルは、石英ガラスの透過率の補正を考慮していないが、石英は 200~700 nm の区間ではほぼフラットな透過スペクトル特性を有しているために、<sup>(4-42)</sup> スペクトルの形状に関しては、(a) 面と (b) 面のスペクトル間で大きく変化することはない。しかし、石英の透過率は、約 90% であるため、<sup>(4-42)</sup> 各試料における (a) 面と (b) 面のスペクトルの絶対的な強度の比較はできないことに注意する必要がある。図 4-2-7 におけるすべての PL スペクトルは、Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 5d → 4f (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>、<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>) の電子遷移に起因する。<sup>(4-43)</sup> ピーク波長より長波長側の成分には、干渉による構造が観測される。一方、PL 励起スペクトルにおいては、200~300 nm の波長領域に SrS 母体のバンド間励起に起因する (間接) 励起帯、430 nm 付近に Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 4f-5d 間の励起に起因する (直接) 励起帯が観測される。<sup>(4-44)</sup> まず、(a) 面の PL スペクトル (実線) に関して見ると、成膜速度が遅い場合 (17 nm/min.) には、ピーク波長が 483 nm であるのに対し、速い場合 (340 nm/min.) には、長波長側に 10 nm シフトした 493 nm にピークが観測される。PL 強度に関しては、成膜速度の速い場合において、約 2 倍高い強度が得られた。一方、(a) 面の PL 励起スペクトル (実線) における間接励起帯は、成膜速度が遅い場合には、260 nm にピークが観測されるのに対し、速い場合には、271 nm にピークが観測される。成膜速度が速い場合に、PL ピークの長波長側へのシフトと発光強度の増加、ならびに間接励起帯の長波長側へのピークシフトが観測されたが、3-3 節にて論述した SrS:Ce 粉末蛍光体における知見より、次に示すようなことがいえる。成膜速度が速い場合には、SrS 母体内に多くの Sr 欠陥が生成されたことによる、Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子内への取込みの促進と、Ce<sup>3+</sup> 発光中心と Sr 欠陥の近接化が生じていると思われる。続いて、各試料における、(a) 面と (b) 面のスペクトルの違いについて検討を行う。成膜速度の遅い場合 (17 nm/min.) には、(b) 面における PL ピーク波長は (a) 面のそれに比べて、長波長側に 19 nm シフトする。これに対して、成膜速度が速い場合 (340 nm/min.) には、長波長側に 10 nm シフトする。また、PL 励起スペクトルに関しては、成膜速度が遅い場合には、(b) 面における間接励起帯のピーク波長は (a) 面のそれに比べて 6 nm 長波長側にシフトする。一方、成膜速度が速い場合に



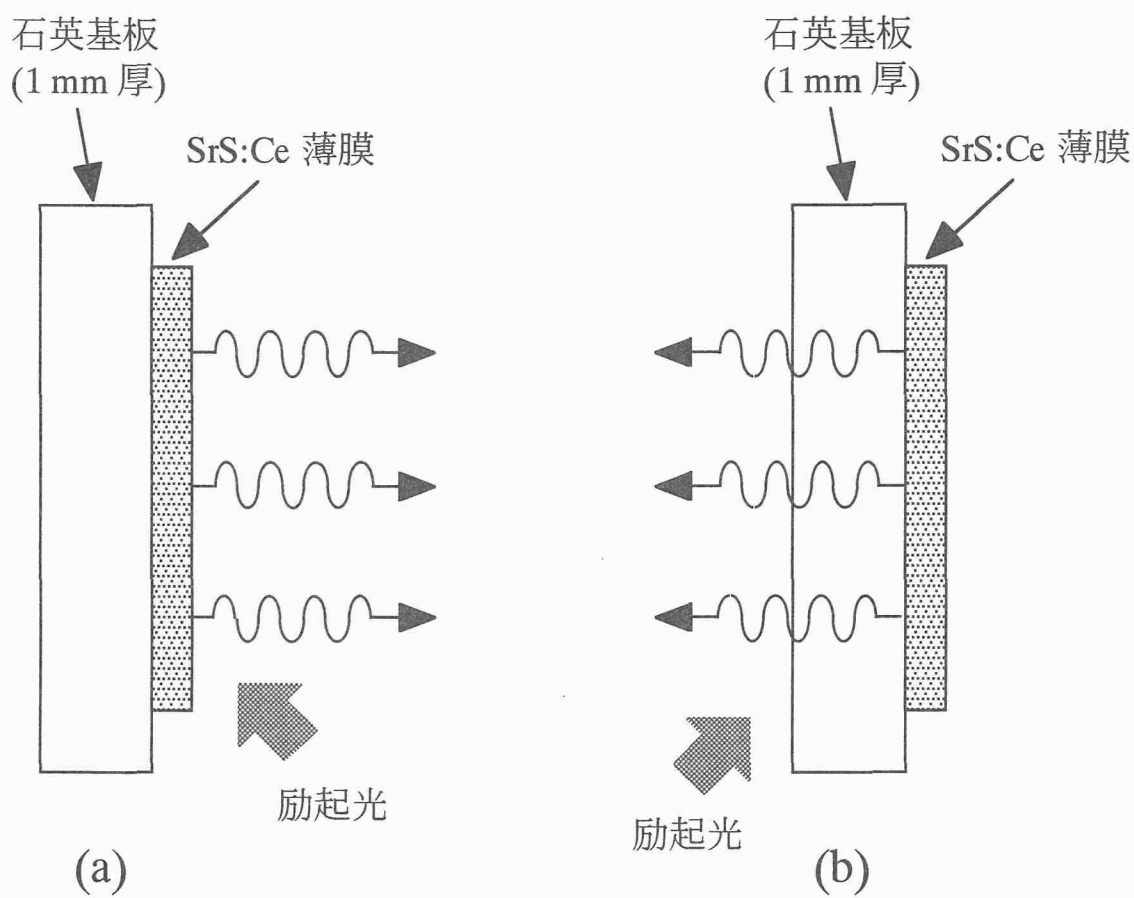


図 4-2-8 PL 測定における観測面の違い．(a) は成長終了直前の面，(b) は成長初期段階の面に励起光を照射し，それにより生ずる発光を測定した場合である．

は、3 nm 長波長側にシフトする。以上の結果より、いずれの薄膜試料においても、成長初期段階の方が、SrS 母体内に Sr 欠陥が多く存在し、かつ、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Ce}^{3+}$  や  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  のような複合中心が多く存在していることが示唆される。また、成膜速度を速くした方がシフトの度合いが小さいことから、膜厚方向の Sr / S 組成比と  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の均一性が高いことが示唆される。これは、Onisawa らの実験結果とほぼ一致している。<sup>(44)</sup> つまり、成長速度を速くすることにより、蒸着源ペレットの組成を変化させることなく、均一性に優れた SrS:Ce 薄膜を作製することが可能であるといえる。一方、成膜速度が遅い場合の (a) 面に対する (b) 面の発光強度の低下率よりも、成膜速度が速い場合のそれの方が大きいことがわかる。これは、図 4-2-5 の断面 SEM 像において、成膜速度が速い場合にのみ Dead Layer が観測されたことが原因であると思われる。

このような成膜速度を変化させた条件に基づいて、図 4-2-1 に示す薄膜 EL 素子を作製した。図 4-2-9 に EL スペクトルを示す。成膜速度が遅い場合 (17 nm/min.) および速い場合 (340 nm/min.) におけるピーク波長は、それぞれ 503 nm および 507 nm である。PL スペクトルの結果と同様に、成膜速度が速い場合にピーク波長は長波長側に位置する。また、この EL スペクトルに対応する CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標値は、成膜速度が遅い場合および速い場合においてそれぞれ (0.25, 0.47) と (0.30, 0.52) であった。図 4-2-10 に、輝度-印加電圧 ( $L\text{-}V$ )、発光効率-印加電圧 ( $\eta\text{-}V$ ) および 移動電荷量-印加電圧 ( $\Delta Q\text{-}V$ ) 特性を示す。測定には、周波数 1 kHz のパルス波電圧を用いた。両素子のしきい電圧 ( $V_{\text{th}}$ ) はそれぞれ 185 V (17 nm/min.) と 190 V (340 nm/min.) であった。両素子ともに、移動電荷量の増加に対応して輝度が増加する。しかし、成膜速度が遅い場合の輝度は、220 V 以上の電圧を印加すると飽和傾向にある。この輝度の飽和が低発光効率の要因となっている。輝度および発光効率は、成膜速度を速くした場合に高い値が得られ、しきい電圧よりも 40 V 高い場合の輝度と発光効率はそれぞれ 370 cd/m<sup>2</sup> と 0.71 lm/W であった。成膜速度が速い場合の輝度は、遅い場合のそれよりも約 2 倍大きかった。この輝度の増加は、図 4-2-7 における PL 強度の増加と良く対応している。一方、成膜速度が遅い場合の素子は、印加電圧が 275 V において絶縁破壊を起こした。これは断面 SEM 像において見られたように、SrS:Ce 発光層の膜厚が薄いこと (約 540 nm) が原因であると思わ

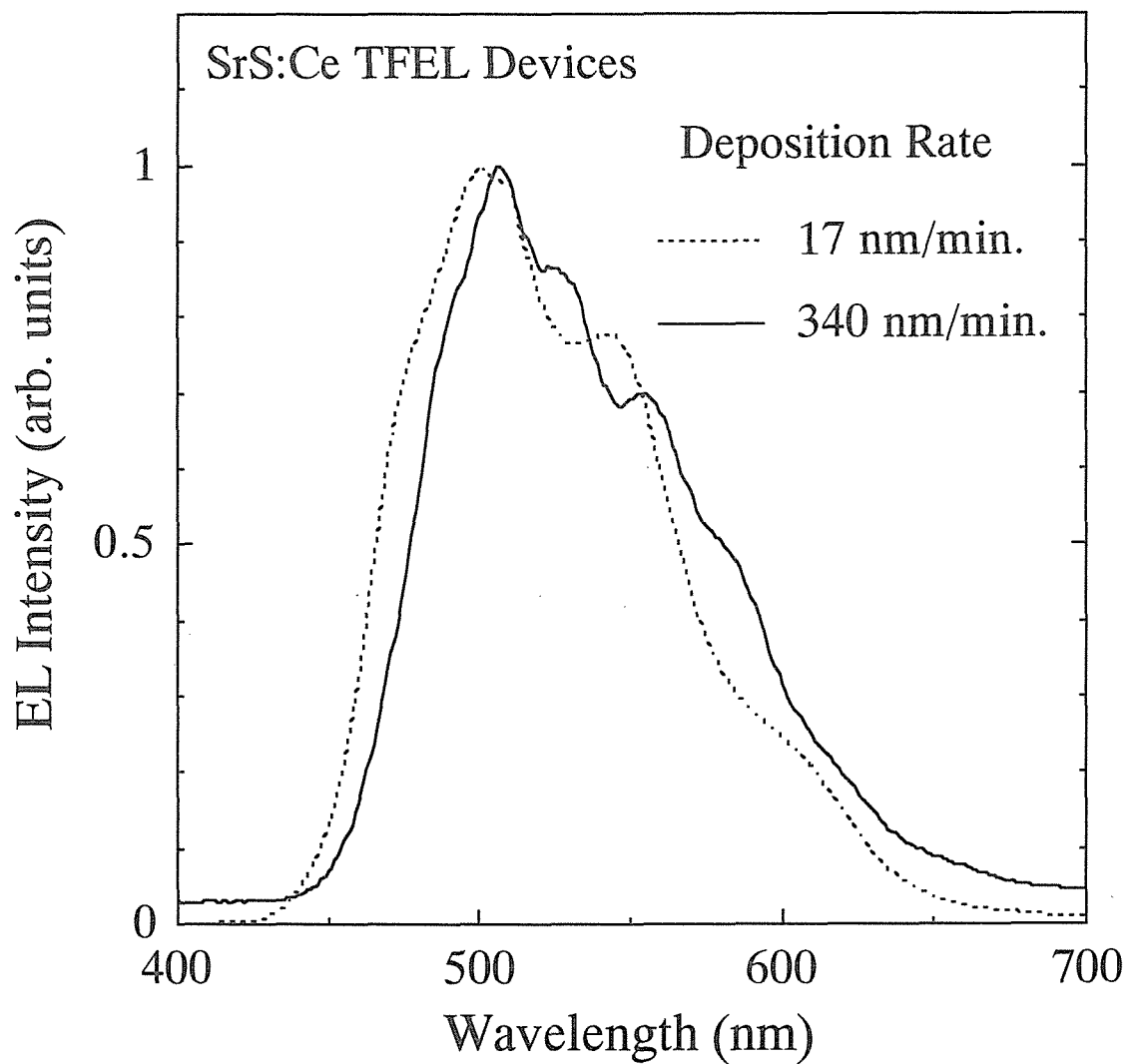


図 4-2-9 成膜速度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における EL スペクトル。周波数 1 kHz のパルス波電圧を用いて測定した。

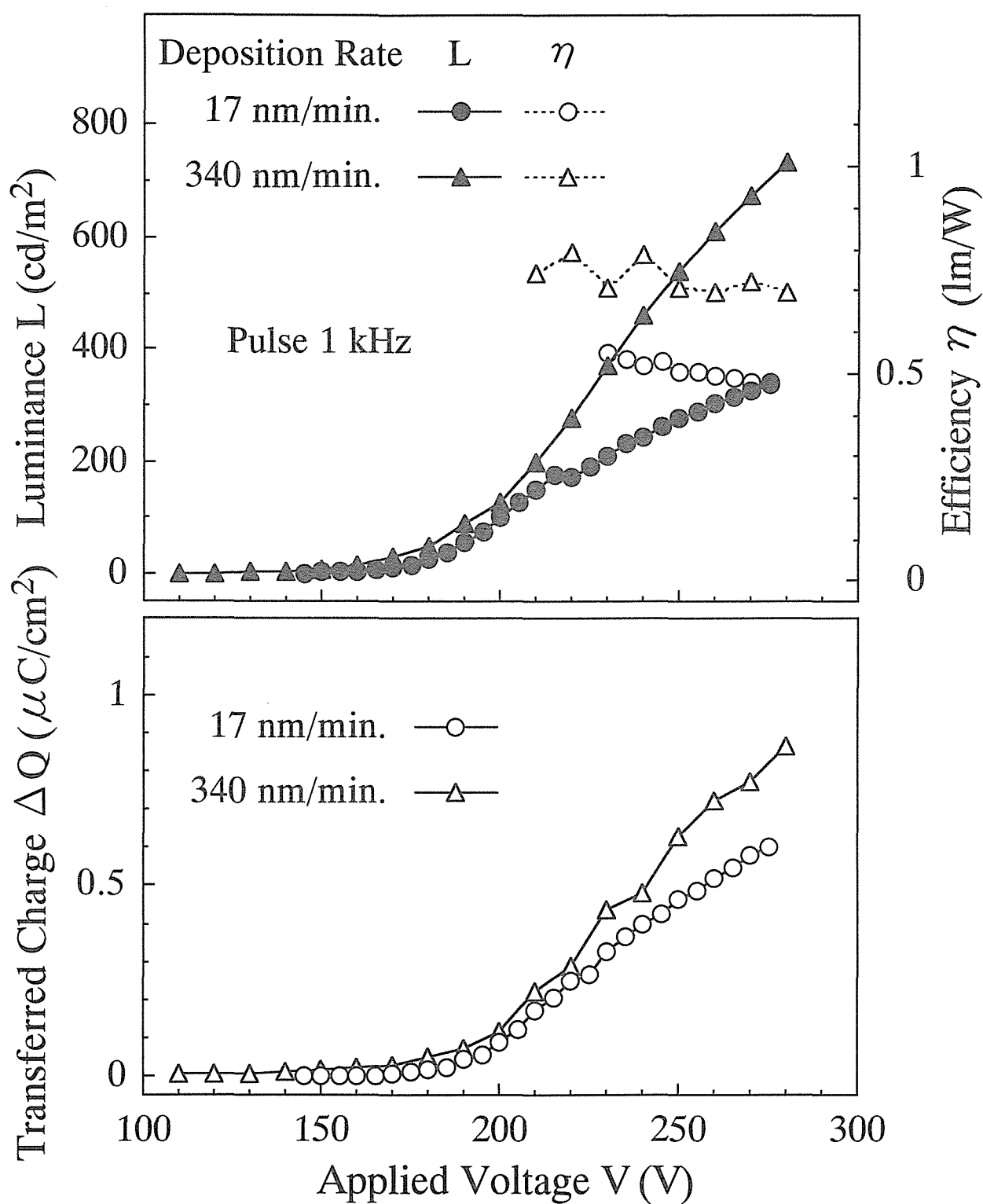


図 4-2-10 成膜速度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における輝度-印加電圧 ( $L$ - $V$ ), 発光効率-印加電圧 ( $\eta$ - $V$ ) および 移動電荷量-印加電圧 ( $\Delta Q$ - $V$ ) 特性. 測定には, 周波数 1 kHz のパルス波電圧を用いた.

表 4-2-2 成膜速度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ ), 発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値. 1 kHz のパルス波電圧駆動の場合である.

Deposition Rate	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{40}$ (lm/W)	CIE(x, y)	$L_{60}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{60}$ (lm/W)	CIE(x, y)
17 nm/min.	190	0.61	(0.25, 0.47)	265	0.53	(0.25, 0.47)
340 nm/min.	370	0.71	(0.30, 0.52)	540	0.71	(0.30, 0.52)

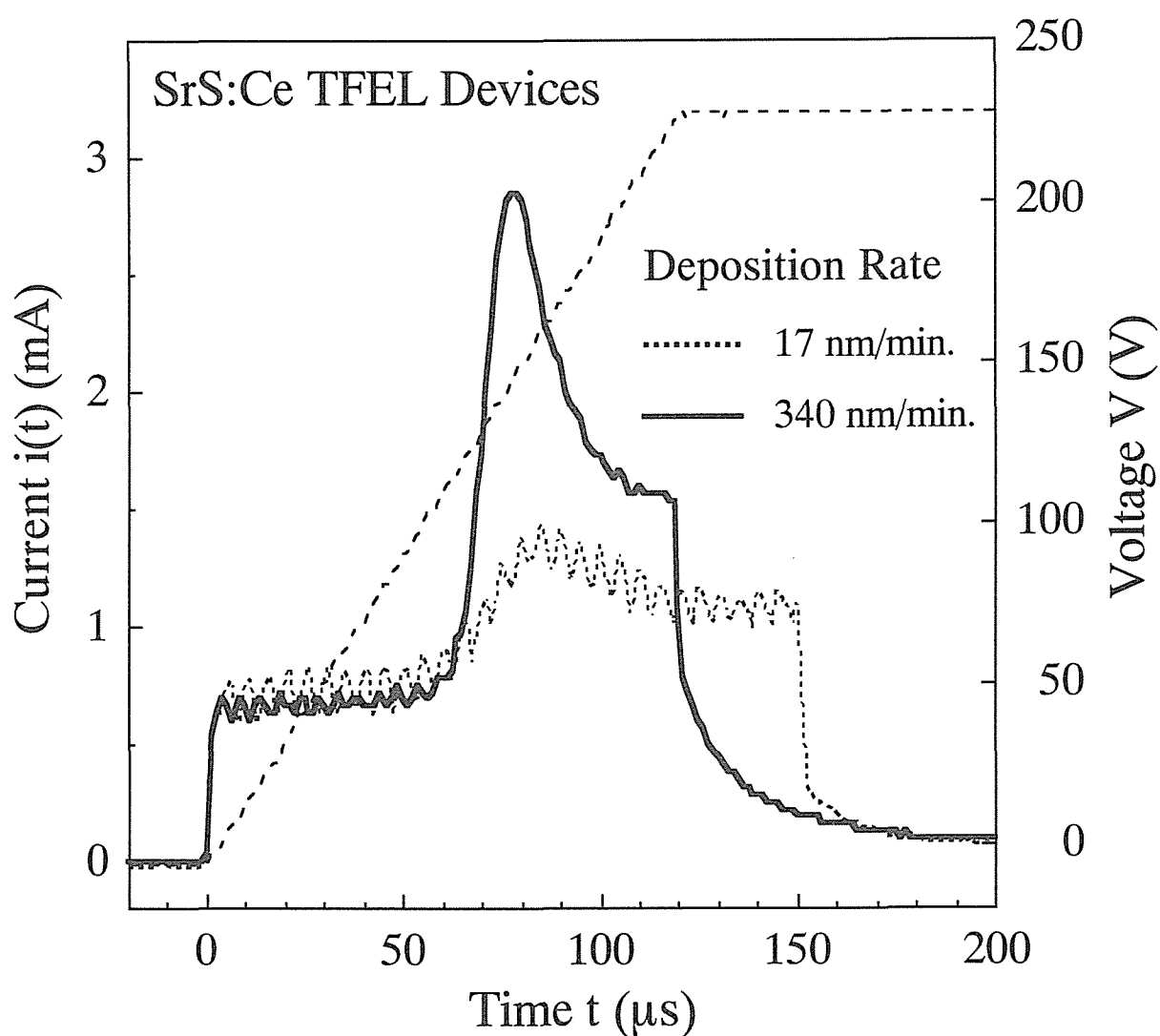


図 4-2-11 成膜速度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における電流時間応答特性  $i(t)$ . 周波数 100 Hz の台形波パルス電圧を用いて測定した. EL 素子の Al 電極側を正極として測定した場合である.

れる。それぞれの素子における、しきい電圧よりも 40 V または 60 V 高い場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ )、発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値を表 4-2-2 にまとめる。

次に、同 EL 素子に周波数 100 Hz の台形波パルス電圧を印加した場合の電流時間応答特性  $i(t)$  を測定した。図 4-2-11 に成膜速度を変化させて作製した EL 素子の  $i(t)$  特性を示す。この  $i(t)$  特性は、EL 素子の Al 電極側を正極として測定した場合である。つまり、ITO 透明電極側の  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SrS}:\text{Ce}$  界面から電子が注入している場合の  $i(t)$  特性である。図 4-2-11 を見ると、成膜速度を速くした場合の方が、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層内の空間電荷の生成によるスパイク電流が大きいことがわかる。<sup>(4-45)</sup> 成膜速度が速い場合においてスパイク電流が大きいのは、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層中に  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心が多く生成されていること、<sup>(4-46)</sup> もしくは  $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層の成長初期段階に見られる Dead Layer が多いこと<sup>(4-13)</sup> が原因であると考えられる。図 4-2-10 において成膜速度が速い場合の素子において移動電荷量が大きかったのは、このスパイク電流の大きさが原因であると考えられる。

以上の結果より、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層の成膜速度を速く制御することにより、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $\text{SrS}$  格子中への取り込みの促進ならびに膜厚方向に対する Sr / S 組成比と  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の均一化による高輝度化・高発光効率化の実現が可能であることがわかった。しかし、同時に  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成による発光ピークの長波長側へのシフトが生じることもわかった。

### 4-2-3. 硫黄供給の方法 - ZnS 共蒸着と $\text{H}_2\text{S}$ ガス供給 -

本項では、成膜時における硫黄供給の最適な方法について検討を行う。図 4-2-12 に示す蒸気圧曲線より、<sup>(4-47)</sup> 1000 K (727°C) 以下の温度領域において、硫黄の蒸気圧は Sr のそれよりもかなり高い。ゆえに、化学量論比を満足する  $\text{SrS}$  薄膜を作製するためには、何らかの方法で外部から硫黄供給を行う必要がある。硫黄の供給方法の一つに、硫黄粉末を 150~300°C で熱することにより作り出した硫黄蒸気を基板上に直接吹き付ける方法がある。<sup>(4-10, 13, 15, 48)</sup> しかし、この方法は大きな問題がある。それは、硫黄粉末を 200~300°C で熱することにより生成される硫黄蒸気には、硫黄の供給として必要な低分子の S や  $\text{S}_2$  に比べて、高分子の  $\text{S}_6$  や  $\text{S}_8$  が多く存在することである。<sup>(4-48)</sup> 高分子系の硫黄は、効果的な

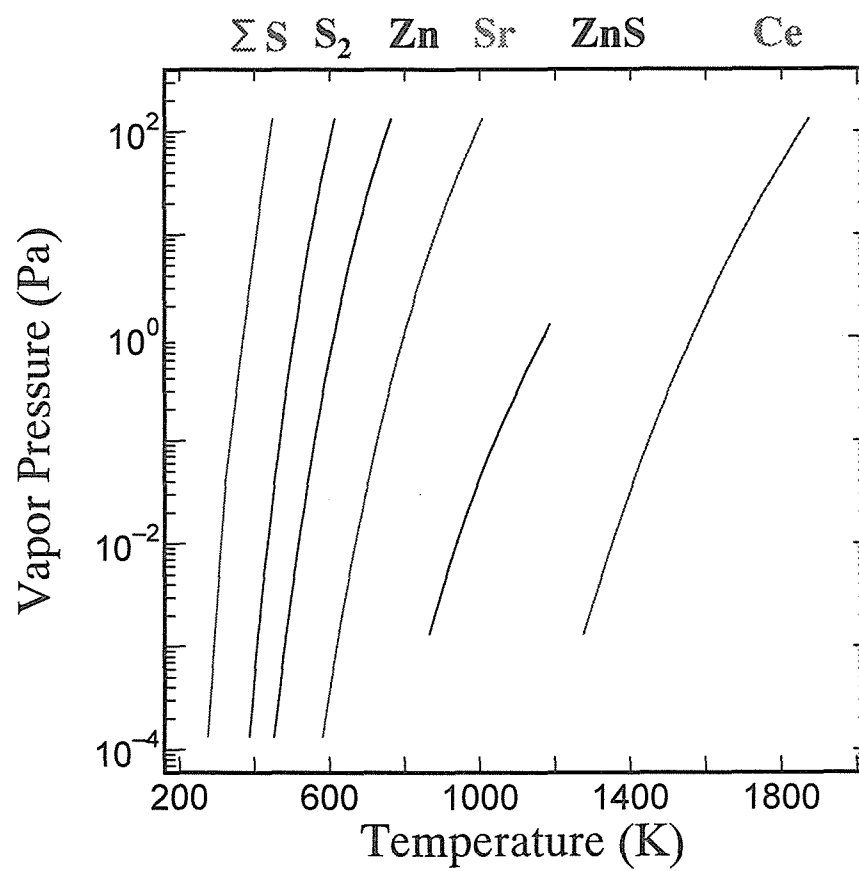


図 4-2-12 蒸気圧曲線 [(4-47) 日本真空技術株式会社:「真空ハンドブック」、オーム社、(1992) p. 145]

硫黄供給ができないだけでなく、反応性の乏しさから、真空槽内に付着して、真空度を悪化させるような悪影響を及ぼす。一方、高分子系の硫黄の生成を抑制するために、硫黄蒸気を 600～800℃ で熱分解して供給を行った場合の検討が行われ、SrS:Ce 薄膜の結晶性に対して硫黄蒸気の熱分解が効果的であることが見出されている。<sup>(4-49)</sup> 硫黄の同素体には、斜方硫黄 ( $\alpha$ -硫黄)、単斜硫黄 ( $\beta$ -硫黄)、ゴミ状硫黄、そして無定形硫黄の 4 種類が存在するが、室温で熱力学的に安定な形態は斜方硫黄である。これは、かんむり形をした  $S_8$  の環でできている。硫黄の沸点は 444.674℃ で、その温度にて  $S_6$ 、1000℃ にて  $S_2$ 、4000℃ にて  $S$  が優越する。<sup>(4-50)</sup>

一方、低分子の  $S$  や  $S_2$  による効率の良い硫黄供給を行うために、ZnS 共蒸着、<sup>(4-14)</sup>  $Ga_2S_3$  を用いた供給、<sup>(4-7)</sup> および  $H_2S$  ガスによる供給<sup>(4-11～13)</sup> を行った検討がなされている。ZnS の共蒸着を行った場合には、SrS:Ce 薄膜の結晶性や EL 特性の改善だけでなく、発光ピークの短波長化も生じる。<sup>(4-14)</sup> また、 $Ga_2S_3$  を用いた場合には、安定な硫黄供給の実現により SrS:Ce 薄膜の結晶性が改善されている。<sup>(4-7)</sup> 一方、 $H_2S$  ガスを供給源とした場合においても、その供給量の変化が SrS:Ce 薄膜の結晶性や EL 特性に影響を及ぼすことが報告されている。<sup>(4-11～13)</sup>

本研究では、硫黄の供給方法として、ZnS 共蒸着ならびに  $H_2S$  ガスによる供給を試み、比較検討する。ZnS 共蒸着は、ZnS (chunk) を K セル内に入れ、K セル内温度を約 980℃ に設定することにより行った。一方、 $H_2S$  ガスによる供給は、マスフローコントローラーにより、厳密にガス供給量を制御 (5 sccm) して行った。いずれの供給においても、低分子の  $S$  や  $S_2$  による効率の良い硫黄供給が期待される。また、ZnS 共蒸着の場合には、Zn による Sr 欠陥の補償効果も期待される。<sup>(4-14, 15)</sup> 以下に成膜条件を示す。なお、成膜後の熱処理は行っていない。

#### <成膜条件>

成膜方法：電子線蒸着法

基板：石英ガラス基板

蒸着源：SrS:Ce 高密度焼結ペレット (Ce 仕込量：0.2 mol%)



基板温度 : 650°C

硫黄供給 : ZnS 共蒸着、H<sub>2</sub>S ガス供給 (5sccm)

エミッション電流  $I_e$  : 350 mA

成膜時間 : 4 min.

電子銃のエミッション電流  $I_e$  は、先の結果より 350 mA と一定にした。また、成膜時間に関しては、いずれの条件においても 4 min. に統一した。

硫黄供給を行っていない、ZnS 共蒸着または H<sub>2</sub>S ガス供給 (5 sccm) を行った計 3 種類の SrS:Ce 薄膜において断面 SEM 像を観察した。いずれの薄膜も、柱状の多結晶体により構成されていた。SrS:Ce 結晶粒の粒径に関しては、硫黄供給を行わなかった SrS:Ce 薄膜に比べて、硫黄供給を行った場合 (ZnS 共蒸着、H<sub>2</sub>S 供給) の方が大きかった。一方、硫黄供給を行わなかった場合ならびに ZnS 共蒸着の場合には、成長初期に見られる Dead Layer が観測されたが、H<sub>2</sub>S ガス供給の場合には観測されなかった。

図 4-2-13 に硫黄供給を行っていない SrS:Ce 薄膜、ZnS 共蒸着または H<sub>2</sub>S ガス供給を行った薄膜の XRD パターンを示す。すべての薄膜において SrS の rocksalt 構造に起因する回折線が観測され、29° 付近に観測される (200) 面に起因する回折線が最も大きいことから、<100> 軸に配向していることがわかる。また、(200) 面に起因する XRD ピークに着目すると、硫黄供給を行っていない場合と比較して、ZnS 共蒸着を行った場合には、回折線強度が約 4 倍、H<sub>2</sub>S ガス供給を行った場合には約 20 倍大きくなる。つまり、何らかの形で硫黄の供給を行うことにより結晶性が改善される。特に、H<sub>2</sub>S ガスの供給を行った場合に顕著である。

図 4-2-14 に室温条件下における PL スペクトルの結果を示す。励起光源には、重水素ランプを用い、励起波長は SrS 母体のバンド間励起のエネルギーに対応する 268 nm とした。硫黄供給を行っていない薄膜におけるスペクトルは 20 倍の強度で示している。硫黄供給を行っていない薄膜では、ピーク波長 502 nm の PL スペクトルが得られた。ZnS 共蒸着を行うことにより、PL 強度が約 25 倍に増加すると共に、ピーク波長が 8 nm 短波長側にシフトする。これは、Mauch らの結果と一致し、<sup>(4-14)</sup> Zn<sup>2+</sup> が一部の Sr 欠陥を補償してい

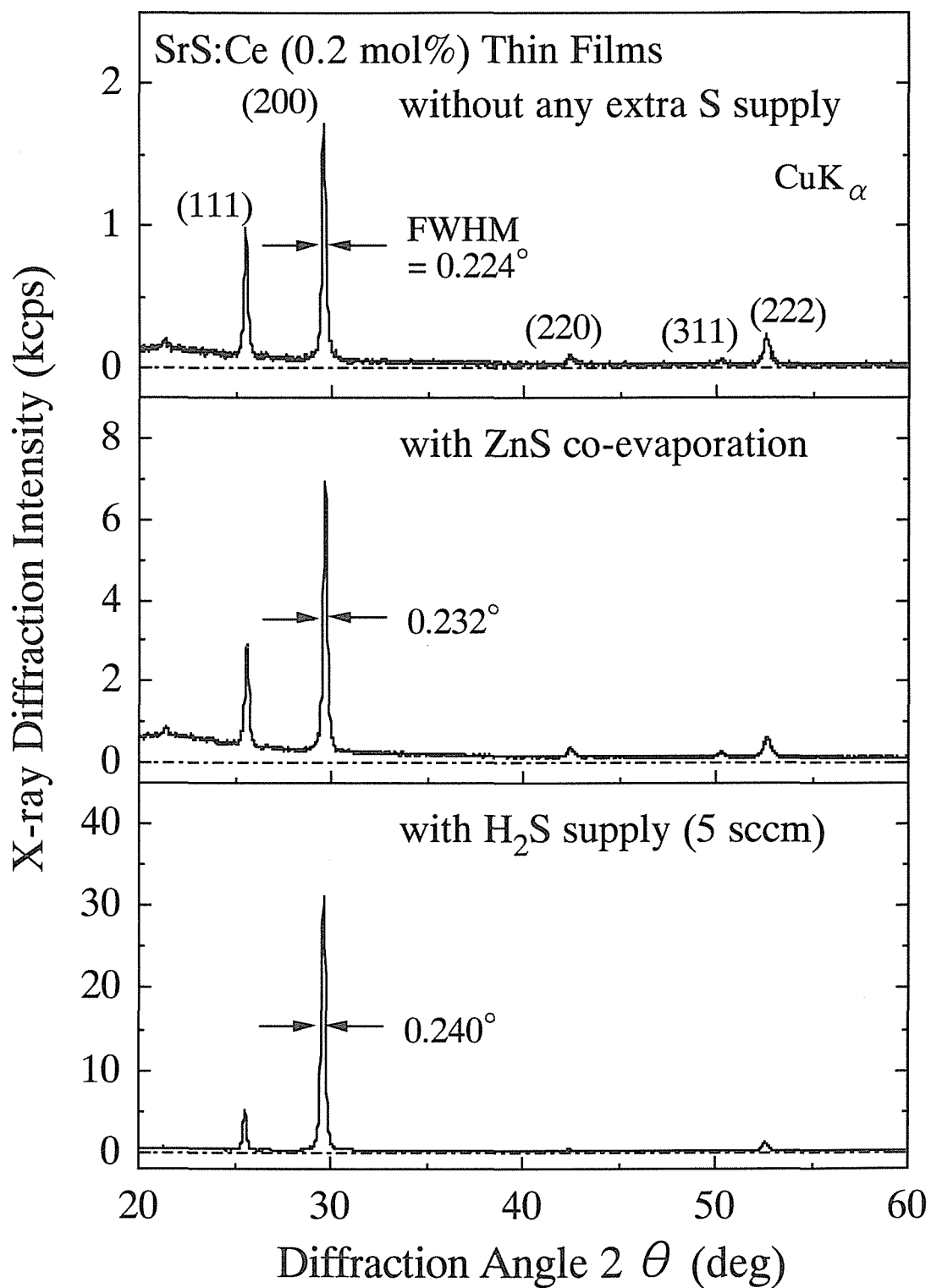


図 4-2-13 硫黄供給の方法を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜の X 線回折パターン．X 線源に CuK $\alpha$ を用いた．

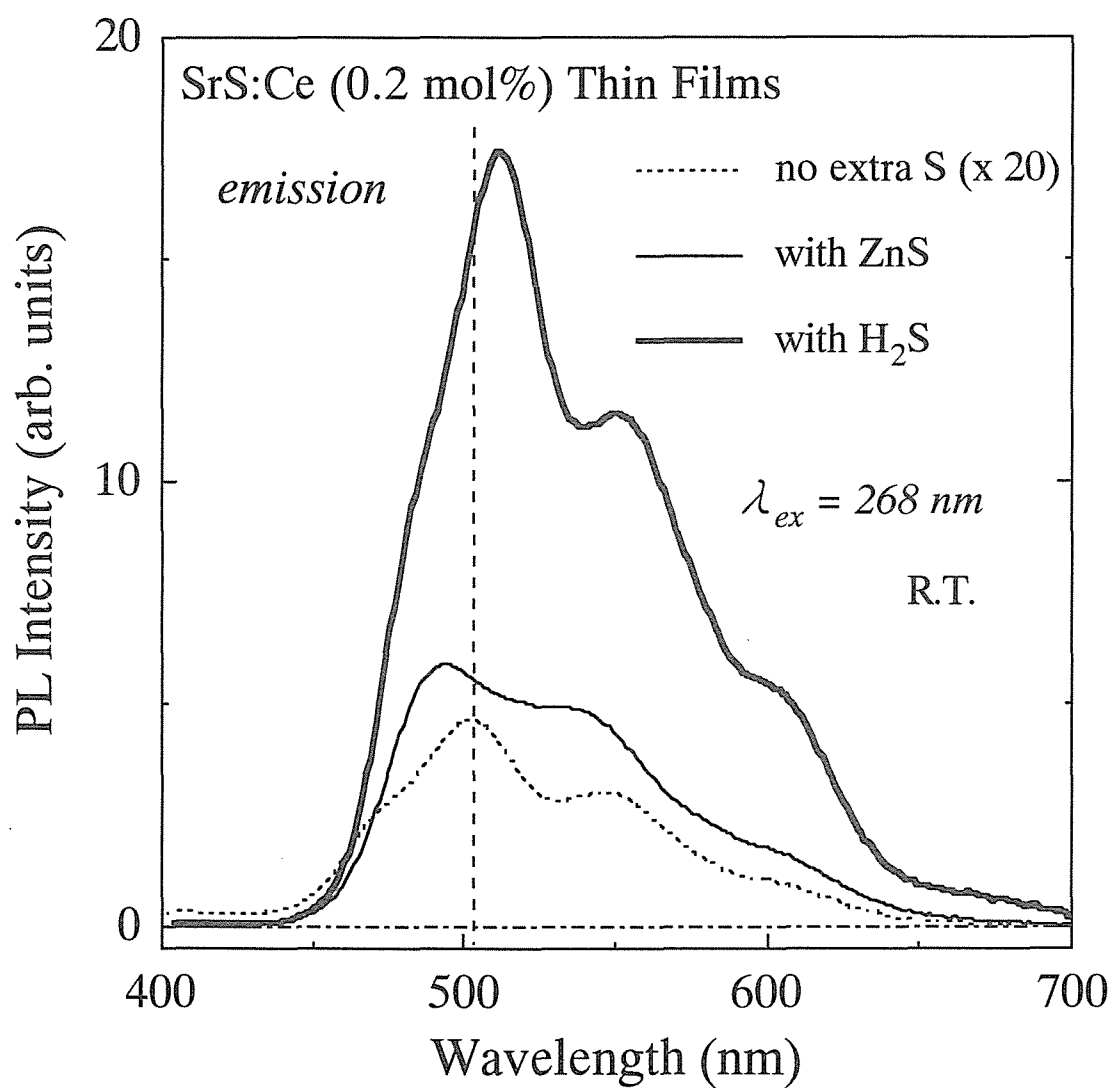


図 4-2-14 硫黄供給の方法を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜の PL スペクトル．硫黄供給を行っていない場合のスペクトルは 20 倍にして示している．励起波長は 268 nm とした．室温条件下において測定を行った．

ると推測される。また、 $\text{H}_2\text{S}$  供給を行うことにより、PL 強度はさらに増加し、硫黄供給を行っていないものと比べると、約 75 倍の PL 強度であった。しかし、ピーク波長は、長波長側に 10 nm シフトする (硫黄供給を行っていない場合と比較)。

図 4-2-15 に同薄膜試料の室温条件下における PL 励起スペクトルを示す。モニター波長は、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$  に対応した約 500 nm とした。なお、硫黄供給を行っていない薄膜におけるスペクトルは 20 倍の強度で示している。まず、430 nm 付近に観測される  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の直接励起帯について考察する。硫黄供給を行っていない場合には、この励起帯は観測されなかったが、硫黄供給を行うことにより励起帯が現れる。特に、 $\text{H}_2\text{S}$  供給を行った場合に顕著に現れ、ZnS 共蒸着の場合と比較して約 4 倍にピーク強度が増加する。つまり、 $\text{H}_2\text{S}$  供給を行った場合に、SrS 格子中に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が最も多く取り込まれていると考えられる。次に、短波長側に観測される SrS 母体のバンド間吸収に起因する間接励起帯について考察する。硫黄供給を行っていない場合には、256 nm にピークが観測されるが、ZnS 共蒸着または  $\text{H}_2\text{S}$  供給を行った場合には、それぞれ 271 nm と 272 nm にピークが観測された。このようなピーク波長の長波長側へのシフトは、ZnS 共蒸着または  $\text{H}_2\text{S}$  供給を行った場合に SrS:Ce 薄膜中に Sr 欠陥が多く存在していることを示唆する。特に、270 nm 付近のピークは、 $\text{H}_2\text{S}$  供給を行った場合の方が、よりシャープな形になっていることより、多くの Sr 欠陥が生成していると思われる。つまり、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行うことにより、SrS 母体内に Sr 欠陥がより多く生成され、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子内への活性化を最も促進すると結論できる。一方、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給による PL スペクトルの長波長側へのシフトは、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心と Sr 欠陥の近接による  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成に起因すると考えられる。

続いて、測定面の違い、つまり成長終了直前 [(a) 面] と成長初期段階 [(b) 面] における PL 特性について検討を行う (図 4-2-8 を参照)。測定方法は図 4-2-7 と同様である。図 4-2-16 に室温条件下における PL および PL 励起スペクトルを示す。それぞれ実線のスペクトルは薄膜の (a) 面、点線のスペクトルは薄膜の (b) 面において観測したものである。ZnS 共蒸着の場合には、点線の PL スペクトル [(b) 面] は、実線のもの [(a) 面] よりも、ピーク波長が 9 nm 長波長側にシフトした。また、励起スペクトル [(b) 面] においても、間接励

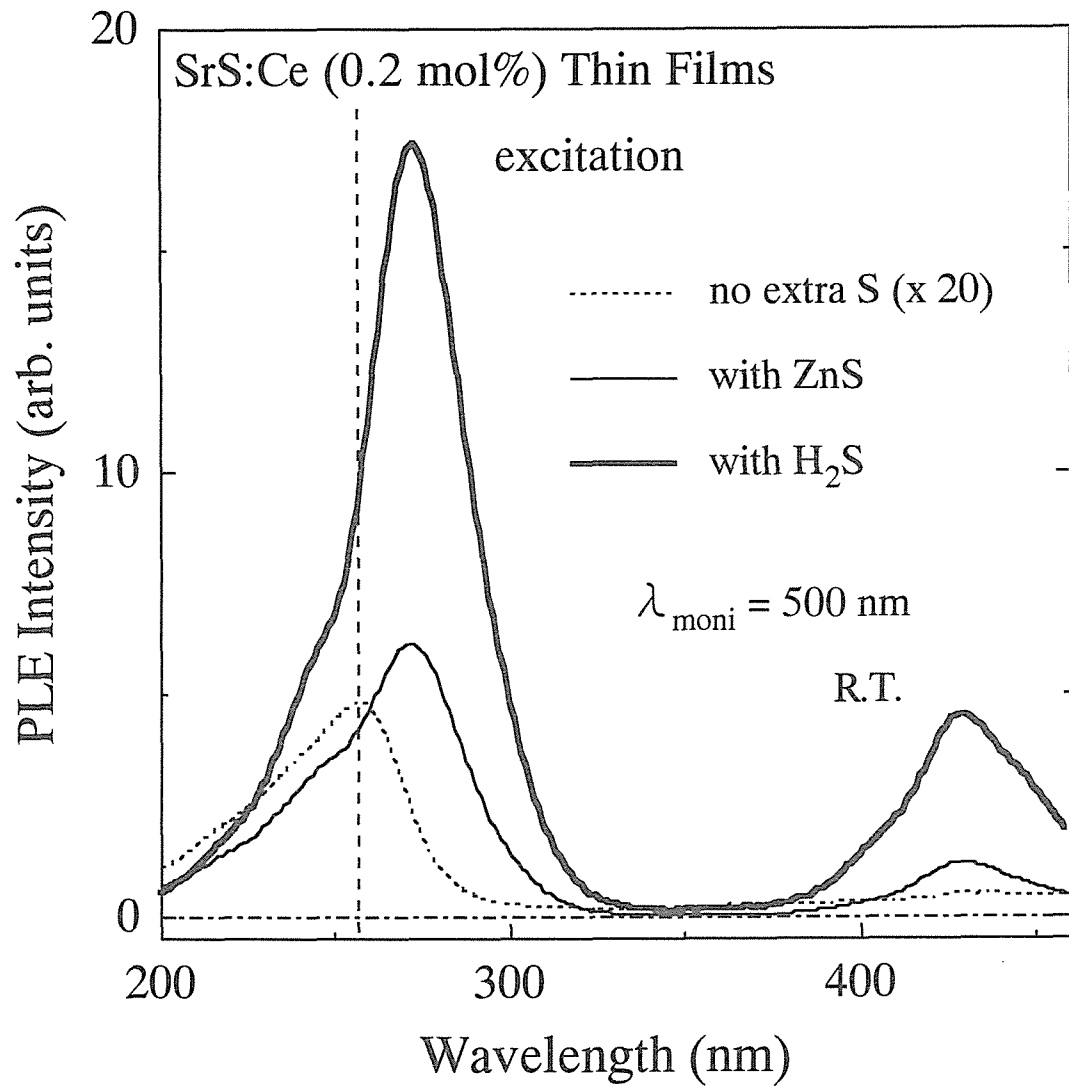


図 4-2-15 硫黄供給の方法を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜の PL 励起スペクトル．硫黄供給を行っていない場合のスペクトルは 20 倍にして示している．モニター波長は 500 nm とした．室温条件下において測定を行った．

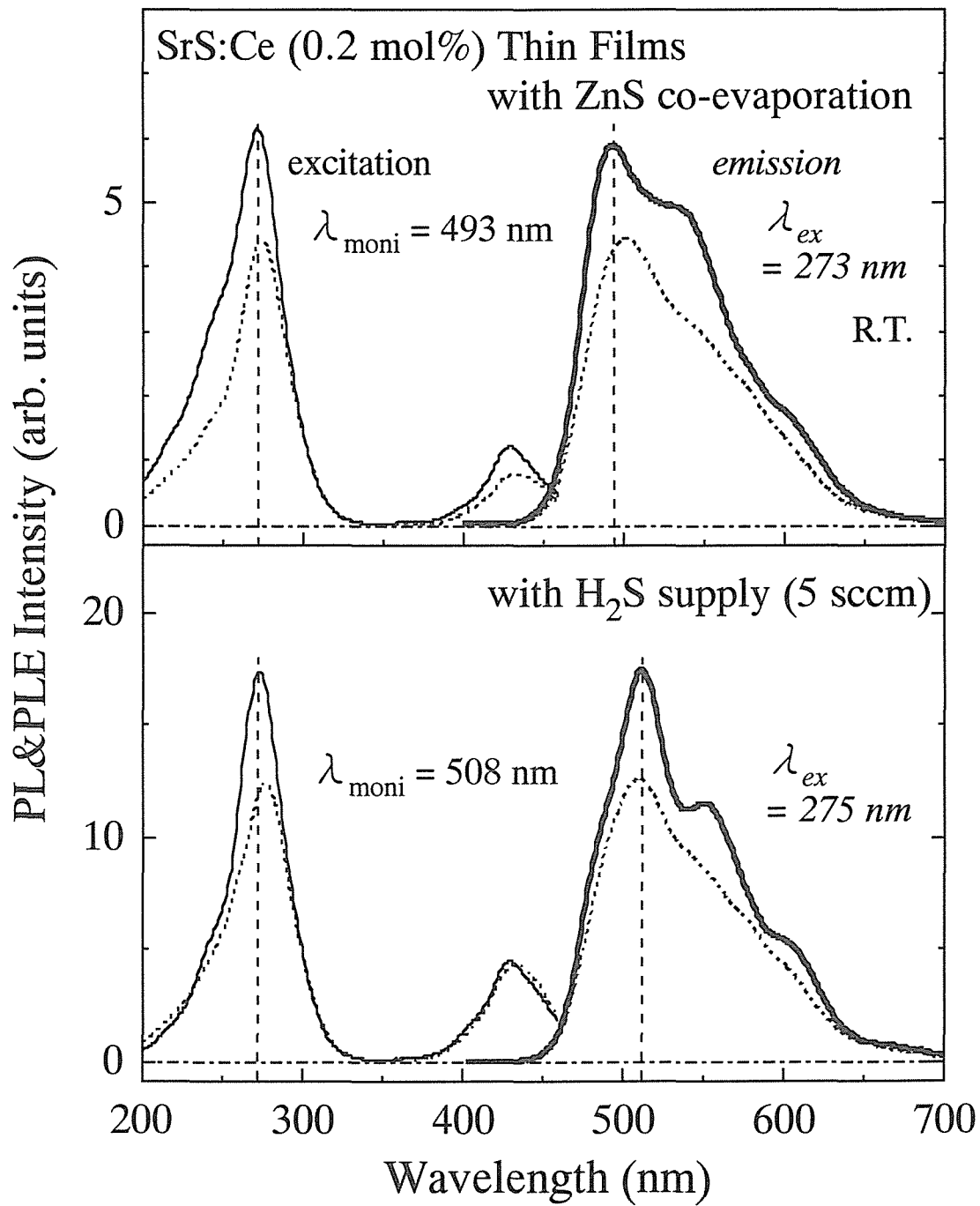


図 4-2-16 ZnS 共蒸着または H<sub>2</sub>S ガス供給を行った場合の SrS:Ce 薄膜における PL および PL 励起スペクトル．図中の実線のスペクトルは，SrS:Ce 薄膜の成長終了直前 [(a) 面]，点線のスペクトルは，SrS:Ce 薄膜の成長初期段階 [(b) 面] において観測した場合である (図 4-2-8 を参照)．

起帯の短波長成分が小さくなった。つまり、SEM 観察において Dead Layer が観測されたように、成長初期段階に Sr 欠陥が多く生成されていることが予想される。一方、 $\text{H}_2\text{S}$  供給の場合には、実線 [(a) 面] の PL ピーク波長と点線 [(b) 面] のそれは、ほとんど一致する。また、励起スペクトルにおいても励起帯のピーク波長が若干異なっているが、スペクトルの形状はほぼ一致する。すなわち、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給を行うことにより、膜厚方向に対して Sr / S 組成比の均一性が高い SrS:Ce 薄膜が得られていることがわかる。以上より、安定な硫黄供給を行うためには、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを用いた供給が非常に有効であると結論できる。

次に、硫黄の供給方法を変化させた場合の SrS:Ce 薄膜 EL 素子 (図 4-2-1) を作製し、輝度-印加電圧 ( $L$ - $V$ )、発光効率-印加電圧 ( $\eta$ - $V$ ) および 移動電荷量-印加電圧 ( $\Delta Q$ - $V$ ) 特性の測定を行った。その結果を図 4-2-17 に示す。測定には、1 kHz 駆動のパルス波電圧を用いた。硫黄供給を行わない場合には、EL 発光はほとんど観測されず、最大印加電圧 280 V を印加した場合においても輝度は  $15 \text{ cd/m}^2$  であった。これに対して、硫黄供給を行った各素子は、移動電荷量の増加に対応して輝度の増加が確認される。特に、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給を行った場合に、輝度および発光効率が最も高かった。これは、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給による SrS:Ce 薄膜の結晶性の良さと  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込み量の多さが原因であると考えられる。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した薄膜 EL 素子において、しきい電圧より 40 V 高い電圧を印加した場合の輝度  $L_{40}$  と発光効率  $\eta_{40}$  は、それぞれ  $1050 \text{ cd/m}^2$  と  $0.97 \text{ lm/W}$  が得られた (1 kHz 駆動)。表 4-2-3 に、それぞれの素子におけるしきい電圧よりも 40 V または 60 V 高い場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ )、発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値をまとめる。CIE 色度座標値を見ると、すべての素子において EL 発光は緑白色を呈していることがわかる。特に、硫黄供給を行った場合に  $x$  と  $y$  値はともに大きくなる。図 4-2-18 に ZnS 共蒸着ならびに  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った場合の EL 素子における EL スペクトルを示す。なお、スペクトルはピーク強度値において規格化した。このスペクトルを見ると、いずれの素子においてもピーク波長は約 505 nm に観測されるが、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った場合に、長波長側に裾が観測される。この裾の部分が  $y$  値の増加として観測されている。

次に、素子に 100 Hz の台形波パルス電圧を印加した場合の電流時間応答特性  $i(t)$  を測定した。図 4-2-19 に (a) ZnS 共蒸着を行った素子ならびに (b)  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った素子

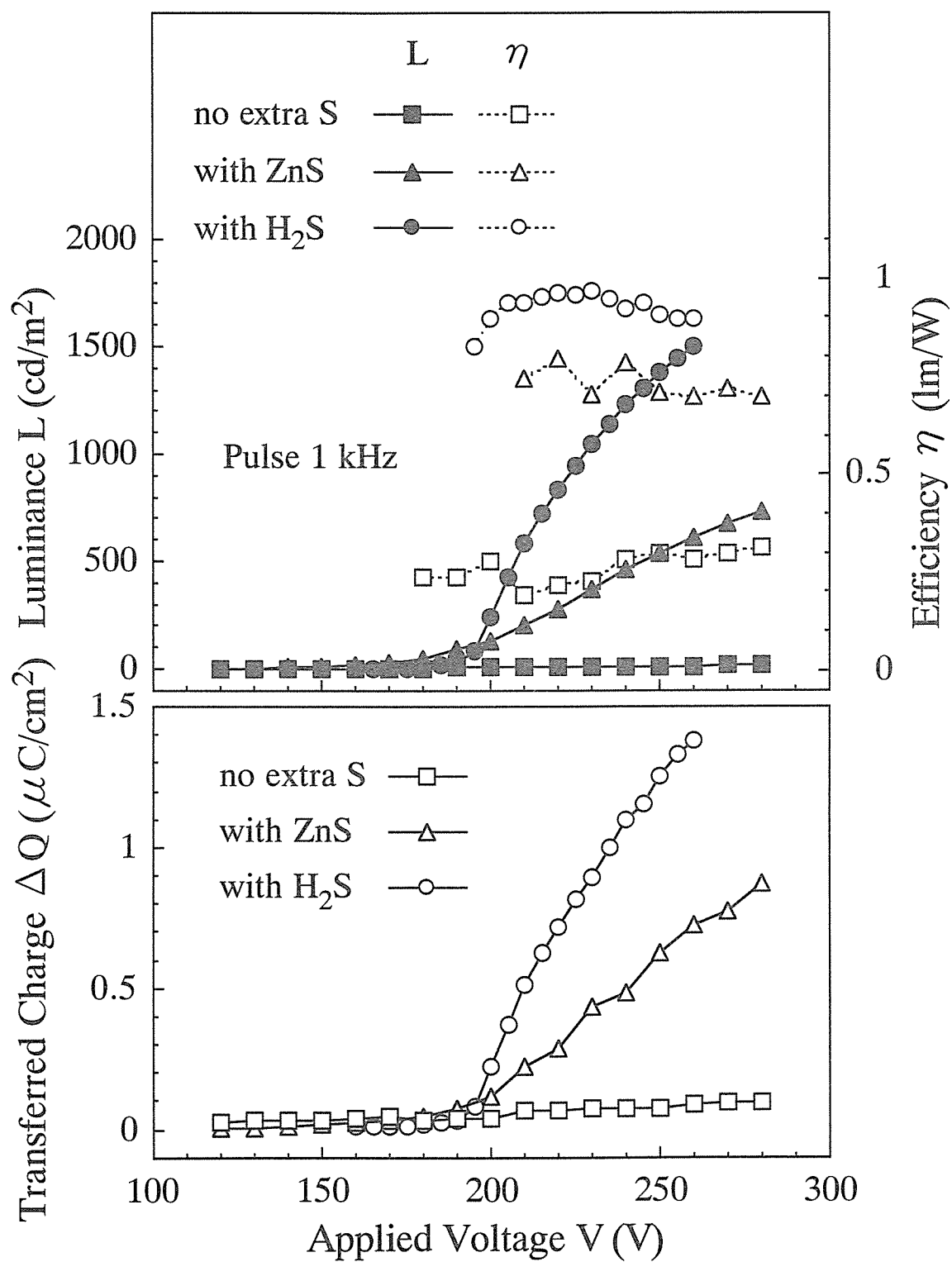


図 4-2-17 硫黄供給の方法を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における輝度-印加電圧 (L-V)、発光効率-印加電圧 ( $\eta$ -V) および 移動電荷量-印加電圧 ( $\Delta Q$ -V) 特性. 素子の駆動は, 1 kHz のパルス波電圧により行った.



表 4-2-3 硫黄供給の方法を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ ), 発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値. 1 kHz のパルス波電圧により駆動した場合である.

	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{40}$ (lm/W)	CIE(x, y)	$L_{60}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{60}$ (lm/W)	CIE(x, y)
no extra S	1	0.07	(0.28, 0.47)	2	0.11	(0.28, 0.47)
ZnS co-evaporation	370	0.71	(0.30, 0.52)	540	0.71	(0.30, 0.52)
H <sub>2</sub> S supply	1050	0.97	(0.29, 0.55)	1380	0.91	(0.29, 0.55)

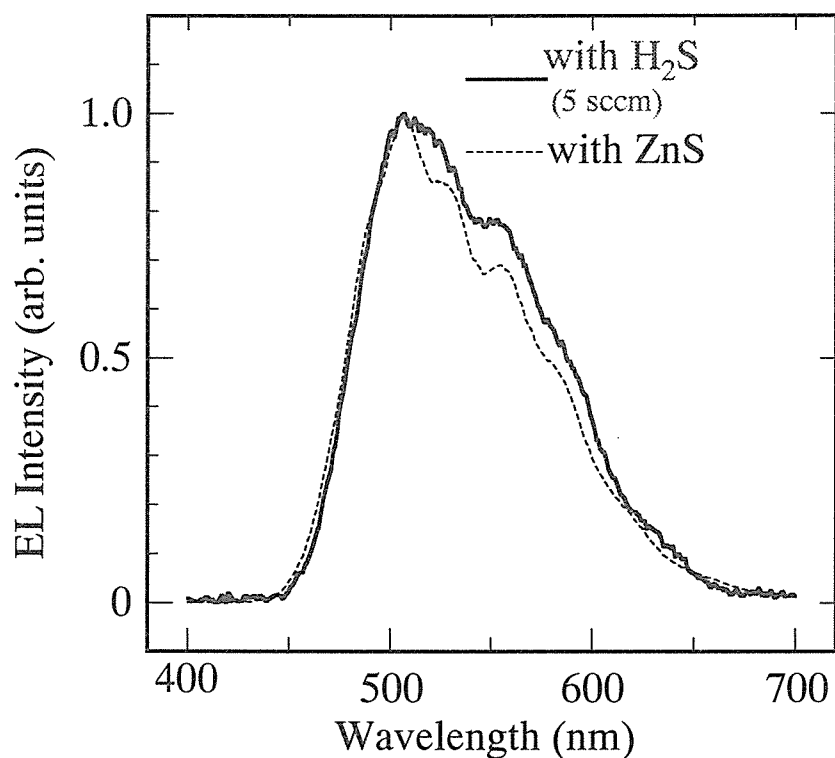


図 4-2-18 ZnS 共蒸着または H<sub>2</sub>S ガス供給を行った場合の SrS:Ce 薄膜 EL 素子における EL スペクトル. ピーク強度値において規格化を行っている.

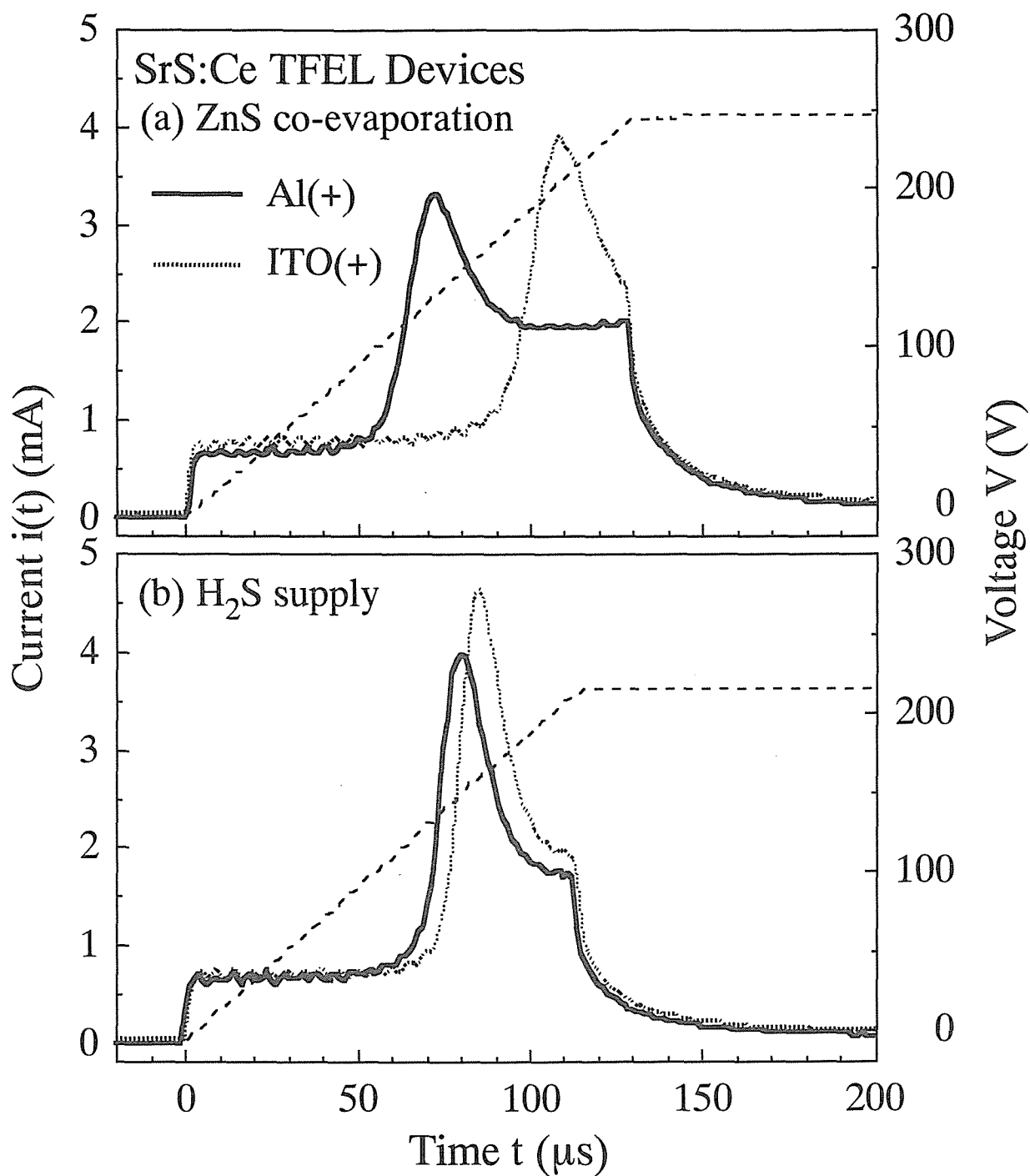


図 4-2-19 ZnS 共蒸着または H<sub>2</sub>S ガス供給を行った場合の SrS:Ce 薄膜 EL 素子における電流時間応答特性  $i(t)$ . 太い実線は Al 電極を正に, 太い点線は ITO 透明電極を正に印加した場合の  $i(t)$  特性である. 測定には, 100 Hz の台形波パルス電圧を用いた.

における  $i(t)$  特性を示す。これらの  $i(t)$  特性は、移動電荷量  $\Delta Q$  が  $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の場合の駆動条件において測定したものである。また、図中の実線 (太線) は Al 電極を正に、点線 (太線) は ITO 電極を正に印加した場合である。図 4-2-19 を見ると、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った素子の方がスパイク電流が大きい。つまり、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った場合の方が、薄膜中に  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心が多く存在していることが示唆される。<sup>(4-46)</sup> これは、PL スペクトルにおける長波長側へのシフト (図 4-2-14) と非常に良く対応する。また、このスパイク電流の増加は、移動電荷量の増加 (図 4-2-17) として観測されている。一方、電圧極性の違いによる  $i(t)$  特性は、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った素子の方が素子のターンオン電圧を含めて対称性に優れていることがわかる。これは、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った場合には、両側の  $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SrS}:\text{Ce}$  界面の状態に差異があまりなく、かつ  $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層の膜厚方向に対する均一性が優れていることを示唆する。この結果は、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の測定面の違いによる PL スペクトルの結果と非常に良く対応している。

以上、本項では硫黄供給の方法に関する検討を行った。 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った場合に、膜厚方向の均一性に優れ、かつ結晶性の良い  $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層が得られた。さらに、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が  $\text{SrS}$  格子中に多く取り込まれることにより、高い PL 発光が得られた。 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行った場合の EL 素子において、 $L_{40} = 1050\text{ cd}/\text{m}^2$ 、 $\eta_{40} = 0.97\text{ lm}/\text{W}$  が得られた (1 kHz のパルス波電圧による駆動)。本研究により、硫黄供給の方法は、安定な硫黄供給が可能である  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給が最も適していることがわかった。

#### 4-2-4. $\text{H}_2\text{S}$ ガス供給の供給量

$\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の成膜時における  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量には最適値があると思われる。<sup>(4-11, 13)</sup> ここでは、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量をマスフローコントローラーにより 0~20 sccm と変化させた場合の、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜における結晶性および発光特性と、EL 素子における基本的な EL 特性および電気的特性に関して検討を行う。 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の成膜条件を以下に示す。なお、成膜後の熱処理は行っていない。

#### <成膜条件>

成膜方法：電子線蒸着法

基板：石英ガラス基板

蒸着源：SrS:Ce 高密度焼結ペレット (Ce 仕込量：0.2 mol%)

基板温度：550℃

硫黄供給：H<sub>2</sub>S ガス供給 (熱分解温度：900℃)

H<sub>2</sub>S ガス供給量：0～20 sccm

エミッション電流 I<sub>e</sub>：350 mA

成膜時間：4 min.

作製した SrS:Ce 薄膜の結晶性を調べるために、XRD 測定を行った。X 線源には CuK $\alpha$  線を用いた。すべての薄膜試料において、SrS の rocksalt 構造に起因する XRD ピークが観測された。25.6、29.7、42.5、50.3、および 52.7° 付近に、それぞれ (111)、(200)、(220)、(311)、および (222) 面に起因する XRD ピークが観測された。図 4-2-20 に、H<sub>2</sub>S ガスの供給量を変化させた場合の、(111)、(200)、(220) 面に起因する XRD ピークの回折強度 [それぞれ I<sub>(111)</sub>、I<sub>(200)</sub> および I<sub>(220)</sub> と記述する] と、(200) 面に起因する半値幅 (FWHM) を示す。I<sub>(111)</sub> は H<sub>2</sub>S ガスの供給量を増加させてもほとんど変化しない。これに対して、I<sub>(200)</sub> と I<sub>(220)</sub> は H<sub>2</sub>S ガスの供給量の増加に伴い増加する。特に I<sub>(200)</sub> は顕著に増加する。SrS:Ce 薄膜の配向性は、H<sub>2</sub>S の供給量が 5 sccm 以下の場合では <111> 軸に、5 sccm 以上の場合では <100> 軸に配向する。一方、(200) 面に起因する半値幅を見ると、H<sub>2</sub>S ガスの供給量が 5 sccm 以下の場合では、H<sub>2</sub>S ガスの供給量の増加と共に半値幅は急激に小さくなる。つまり、H<sub>2</sub>S ガスの供給量を 5 sccm にまで増加することにより結晶性が改善されていることが示唆される。また、H<sub>2</sub>S ガスを 5 sccm 以上供給した場合には、半値幅にほとんど変化が見られなかった。半値幅が最も小さかったのは、H<sub>2</sub>S ガスを 5 sccm 供給した場合で、その値は 0.232° であった。しかし、この値は、SrS:Ce 粉末蛍光体の半値幅 (0.148°) と比較するとまだ満足できる値とは言えない。

続いて、PL 特性の評価を行った。図 4-2-21 に SrS 母体のバンド間励起 (励起波長：266

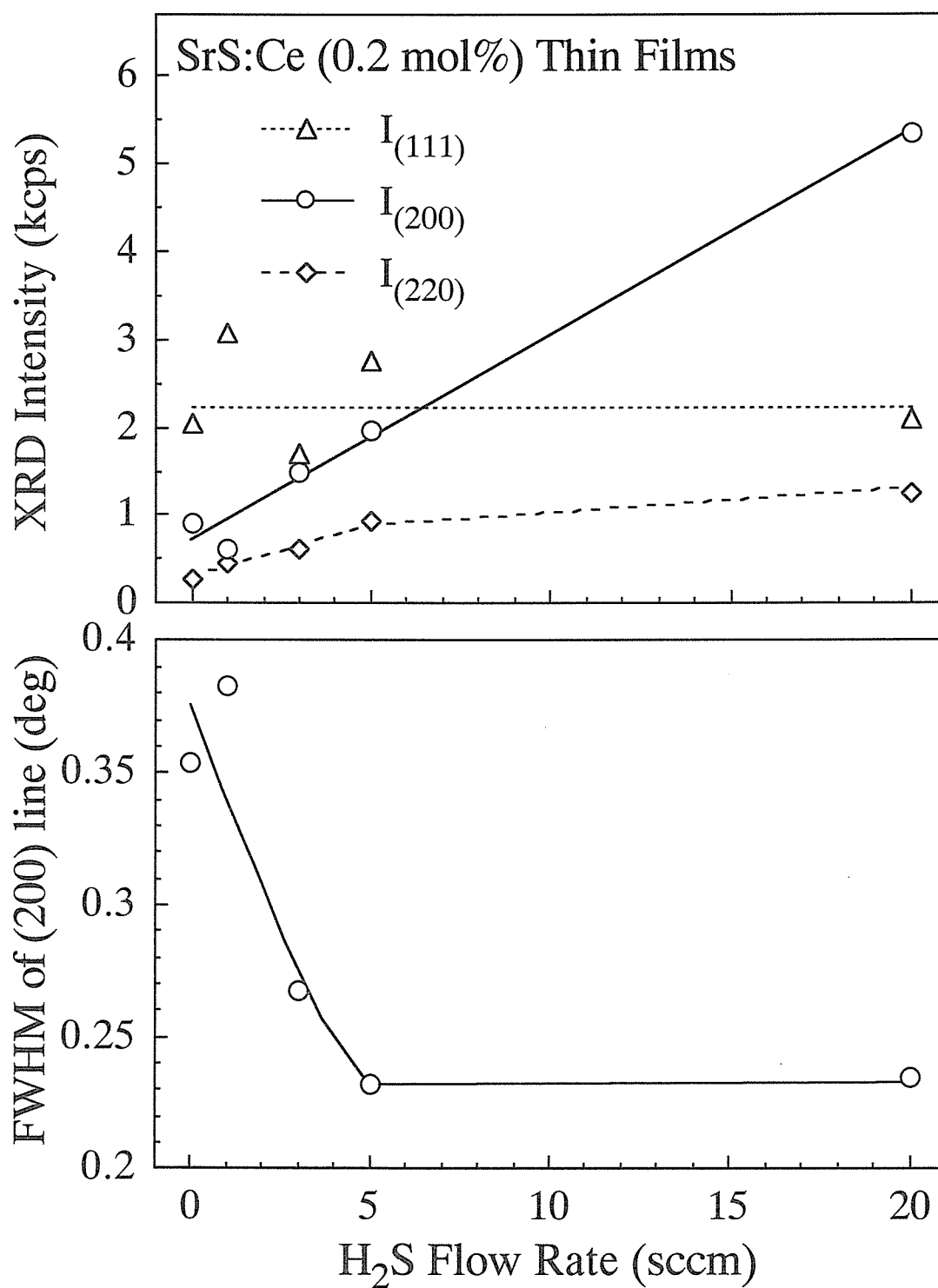


図 4-2-20 (111), (200), (220) 面に起因する XRD ピークの回折強度と, (200) 面に起因する半値幅 (FWHM) の  $H_2S$  ガス供給量依存性. (111), (200), (220) の回折強度をそれぞれ  $I_{(111)}$ ,  $I_{(200)}$ ,  $I_{(220)}$  とする. X 線源を  $CuK_{\alpha}$  とした XRD 測定により得られた.

nm) を行った場合の、室温条件下における PL スペクトルを示す。なお、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 0 sccm の場合のスペクトルのみ 20 倍にして示した。挿入図は、PL スペクトルの 400 ~ 700 nm の波長領域における積分強度の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量依存性である。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給しなかった場合 (0 sccm) には、発光ピークは 485 nm に位置するが、その発光はかなり弱かった。また、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給が少ない場合 (1 sccm) においても、0 sccm のスペクトルとピーク位置・強度ともに大きな変化は見られなかった。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 1 sccm より多い場合では、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量の増加に伴い、発光強度が増加する (挿入図参照)。さらに、長波長側の発光成分の増加による発光ピークの長波長側へのシフトが観測される。20 sccm の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合において最大発光を示し、PL スペクトルの積分強度は、0 sccm の場合と比較して約 100 倍になった。一方、発光ピーク波長は 27 nm 長波長側にシフトした。また、同試料において励起波長を  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 間のエネルギーに相当する 430 nm にした場合の PL 測定を行った。いずれの試料においても約 480 nm にピークを有する PL スペクトルが得られた。すなわち、430 nm 励起における発光は、八面体対称性の保たれた  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心に起因する。一方、発光強度の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量依存性は、266 nm 励起の場合 (図 4-2-21 の挿入図) とほとんど同じであった。図 4-2-22 に同試料の室温条件下における PL 励起スペクトルを示す。なお、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 0 sccm の場合のスペクトルのみ強度を 20 倍にして示している。モニター波長は、図 4-2-21 の PL スペクトルにおけるピーク波長の値とした。まず、430 nm 付近に観測される  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の直接励起帯に関して考察する。この励起帯を見ると、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量の増加とともに、その強度は増加する。これは、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込み量の増加を示唆している。次に、SrS 母体のバンド間励起に起因する間接励起帯の方を見ると、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量の増加とともに、ピーク位置が長波長側にシフトしていることがわかる。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 20 sccm の場合には、0 sccm の場合よりも 10 nm 長波長側にシフトした。これは、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量を多くすることにより、SrS:Ce 薄膜中に Sr 欠陥が多く生成されていることを示唆する。以上の結果より、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量を増加することにより、次に示すことが生じていると考えられる。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量の増加に比例して成膜雰囲気は硫黄過剰な状態となる。その硫黄過剰な雰囲気による成膜により、Sr 欠陥の生成と共に SrS

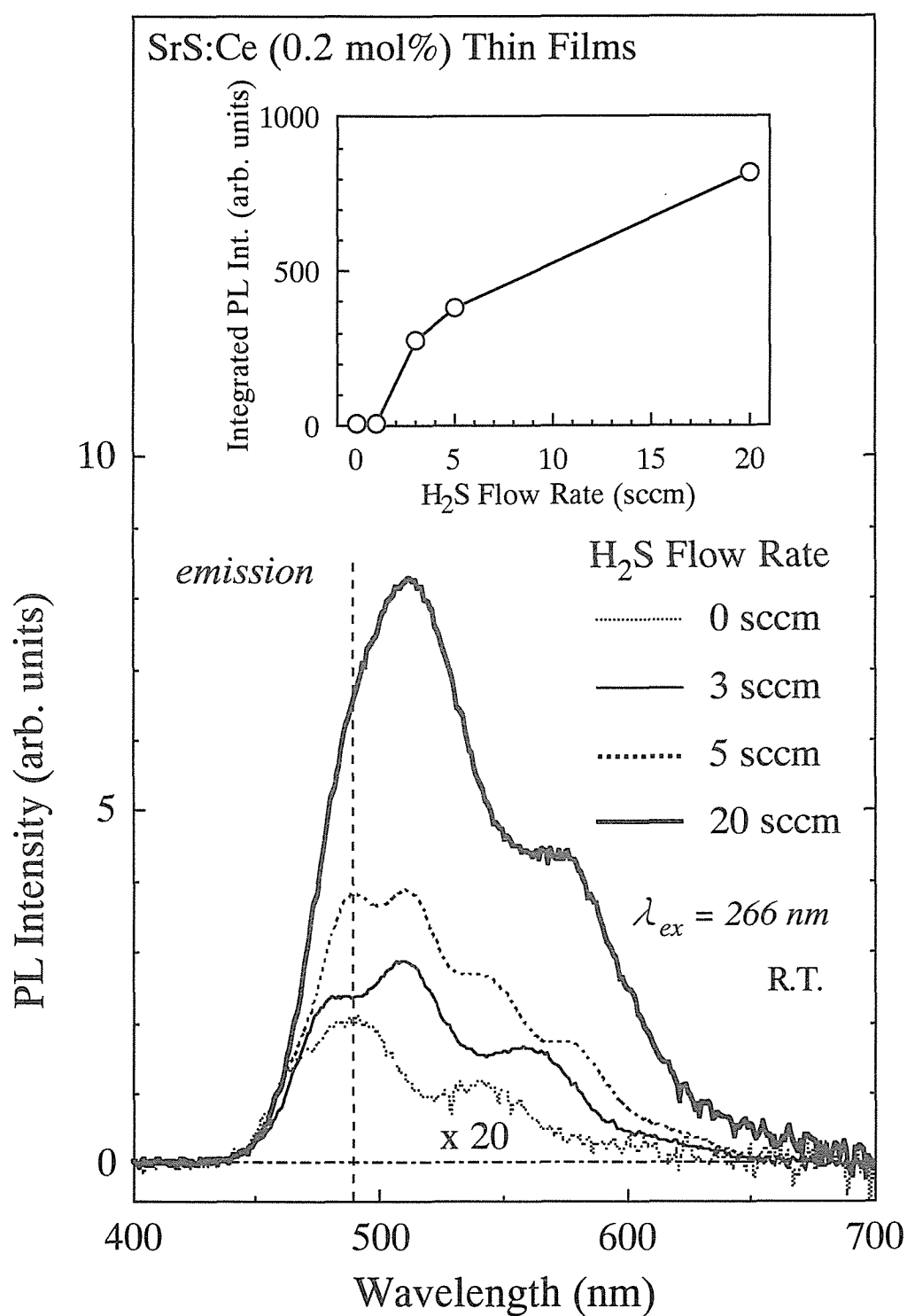


図 4-2-21 H<sub>2</sub>S ガスの供給量を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜の PL スペクトル。H<sub>2</sub>S ガスの供給量が 0 sccm の場合のスペクトルのみ強度を 20 倍にして示している。励起波長は 266 nm とした。挿入図は、PL スペクトルの 400~700 nm の波長領域における積分強度の H<sub>2</sub>S ガス供給量依存性である。

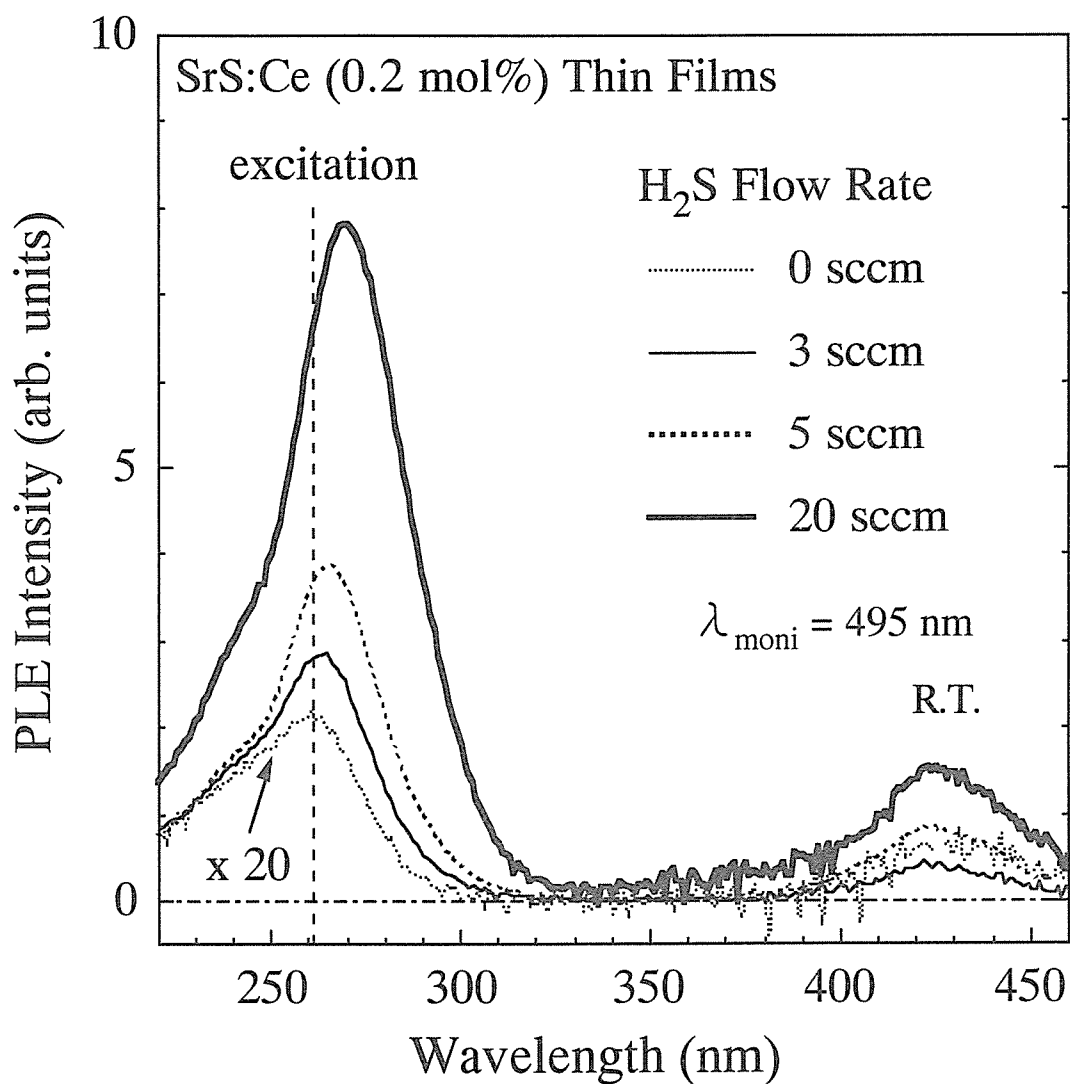


図 4-2-22  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量を変化させて作製した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜における PL 励起スペクトル．なお， $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 0 sccm の場合のスペクトルのみ強度を 20 倍にして示している．



格子内への  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の取り込みが促進される。しかし、同時に  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心と Sr 欠陥が近接することにより  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心が生成され、結果として、PL スペクトルにおける長波長成分の増加が観測されるに至ったと思われる。

次に、同薄膜を EL 素子化した場合について検討を行う。EL 素子は、図 4-2-1 に示すような構造とした。図 4-2-23 に各 EL 素子における EL 発光の CIE 色度座標値をプロットした図を示す。図を見ると、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量を増加することにより、x 値、y 値ともに増加し、3 sccm 以上の供給量ではほぼ同じ値を示していることがわかる。EL 素子における EL 発光の発光色は、SrS:Ce 薄膜の SrS 母体のバンド間励起を行った場合の PL スペクトルと良く対応する。次に、素子に 1 kHz のパルス波電圧を印加した場合の輝度－印加電圧 ( $L$ - $V$ )、発光効率－印加電圧 ( $\eta$ - $V$ ) および 移動電荷量－印加電圧 ( $\Delta Q$ - $V$ ) 特性の結果を図 4-2-24 に示す。各素子におけるしきい電圧は、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量が 0、1、3、5、および 20 sccm の場合においてそれぞれ 100、120、180、230、および 210 V であった。これは、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量の変化による SrS:Ce 発光層の膜厚<sup>(4-11)</sup> および膜質の違いが原因であると考えられる。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 0 sccm の場合には、印加電圧が 255 V の場合において素子の絶縁破壊が生じた。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 3 または 5 sccm の場合には、移動電荷量の増加にほぼ対応した輝度の増加が確認できる。しかし、20 sccm の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合には、移動電荷量の増加に対応した輝度の増加は見られない。表 4-2-4 に、それぞれの素子における、しきい電圧よりも 40 V または 60 V 高い場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ )、発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値を示す。また、図 4-2-25 に、 $L_{40}$  と  $\eta_{40}$  の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量依存性を示す。図 4-2-25 より、 $L_{40}$  と  $\eta_{40}$  はほぼ同様の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量依存性を示す。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの最適な供給量は 3～5 sccm にあるといえる。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 3 sccm の場合において、輝度  $L_{40} = 955 \text{ cd/m}^2$  と発光効率  $\eta_{40} = 1.15 \text{ lm/W}$  が得られた。EL 特性から得られた  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量の最適値は、SrS:Ce 薄膜の PL 発光における最適値 (20 sccm) とは異なる結果となった。次に、電気的特性を周波数 100 Hz の台形波パルス電圧を EL 素子に印加することにより測定した。図 4-2-26 に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が (a) 5 sccm および (b) 20 sccm の場合における電流時間応答特性  $i(t)$  を示す。実線の  $i(t)$  特性は Al 電極、点線の  $i(t)$  特性は ITO 透明電極を正にした場合である。また、図の  $i(t)$  特性は、各素子において

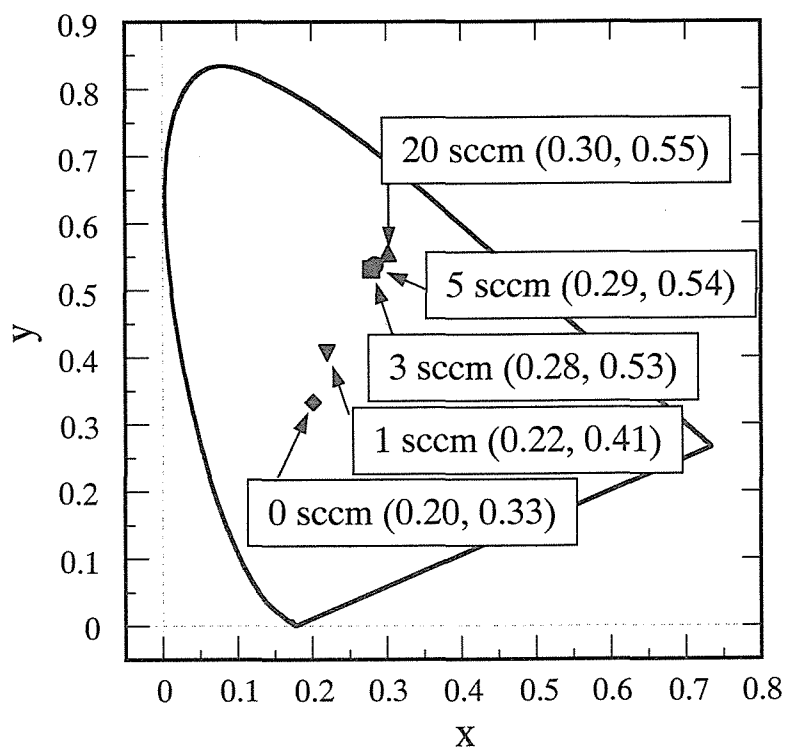


図 4-2-23 H<sub>2</sub>S ガスの供給量を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における CIE 色度座標値

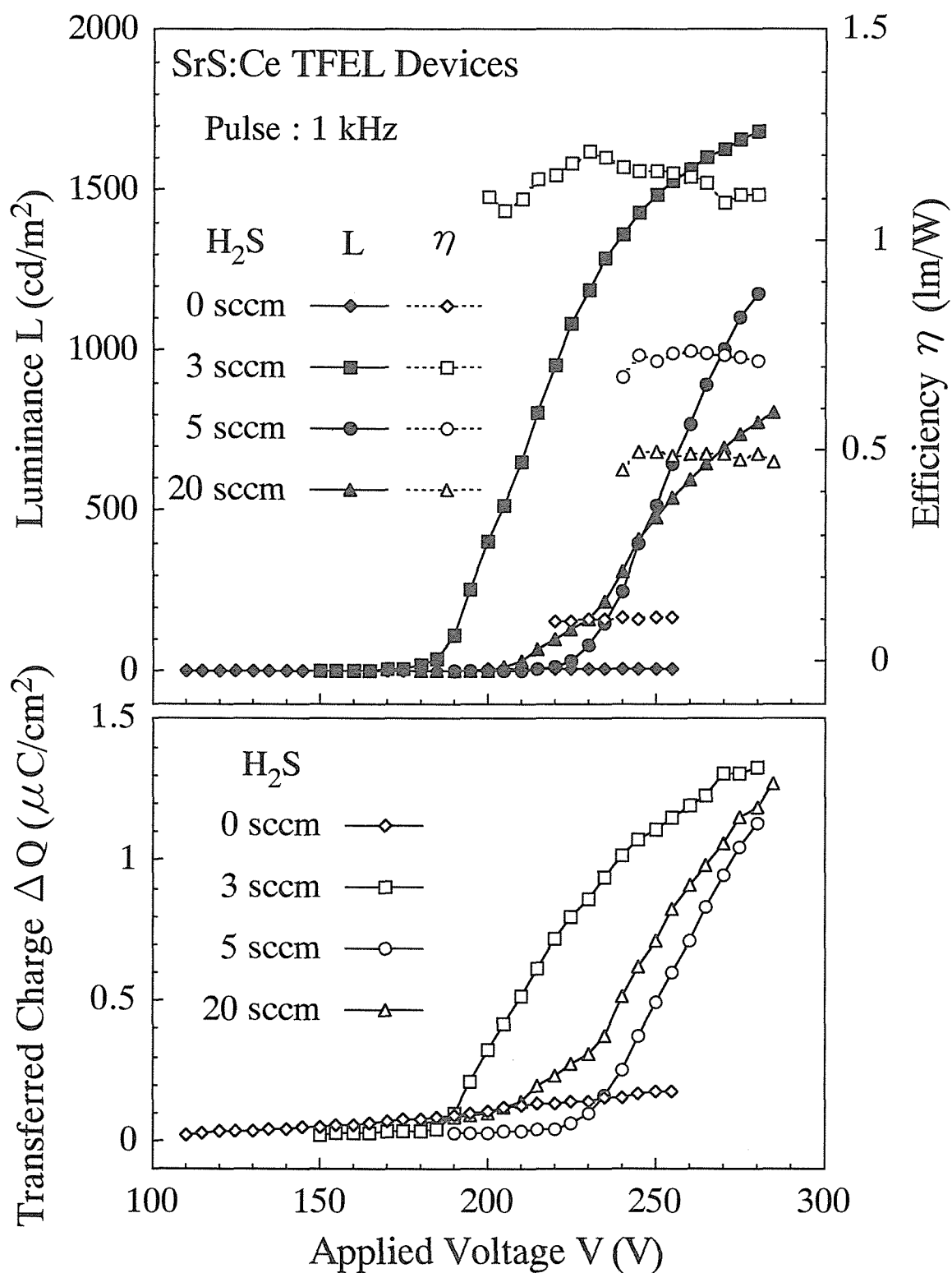


図 4-2-24  $H_2S$  ガスの供給量を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における輝度-印加電圧 ( $L$ - $V$ )、発光効率-印加電圧 ( $\eta$ - $V$ ) および 移動電荷量-印加電圧 ( $\Delta Q$ - $V$ ) 特性. 素子の駆動は, 1 kHz のパルス波電圧により行った.

表 4-2-4 H<sub>2</sub>S ガスの供給量を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における，しきい電圧よりも 40 V または 60 V 高い場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ )，発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値．1 kHz のパルス波電圧により駆動した．

H <sub>2</sub> S flow rate (sccm)	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{40}$ (lm/W)	CIE(x, y)	$L_{60}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{60}$ (lm/W)	CIE(x, y)
0	1	0.05	(0.20, 0.33)	3	0.06	(0.20, 0.34)
1	10	0.19	(0.22, 0.41)	15	0.24	(0.22, 0.40)
3	955	1.15	(0.28, 0.53)	1360	1.17	(0.28, 0.54)
5	1000	0.73	(0.29, 0.54)	1285	0.70	(0.27, 0.54)
20	475	0.50	(0.30, 0.55)	695	0.49	(0.30, 0.55)

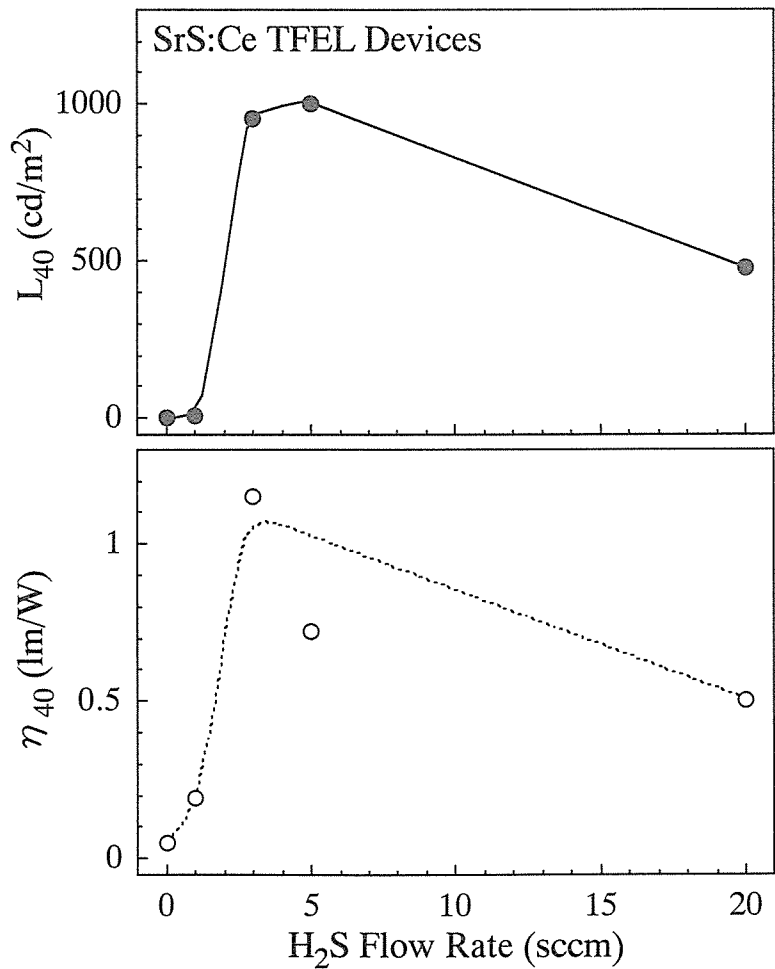


図 4-2-25 SrS:Ce 薄膜 EL 素子における  $L_{40}$  と  $\eta_{40}$  の H<sub>2</sub>S ガス供給量依存性．1 kHz のパルス波電圧により駆動した場合である．

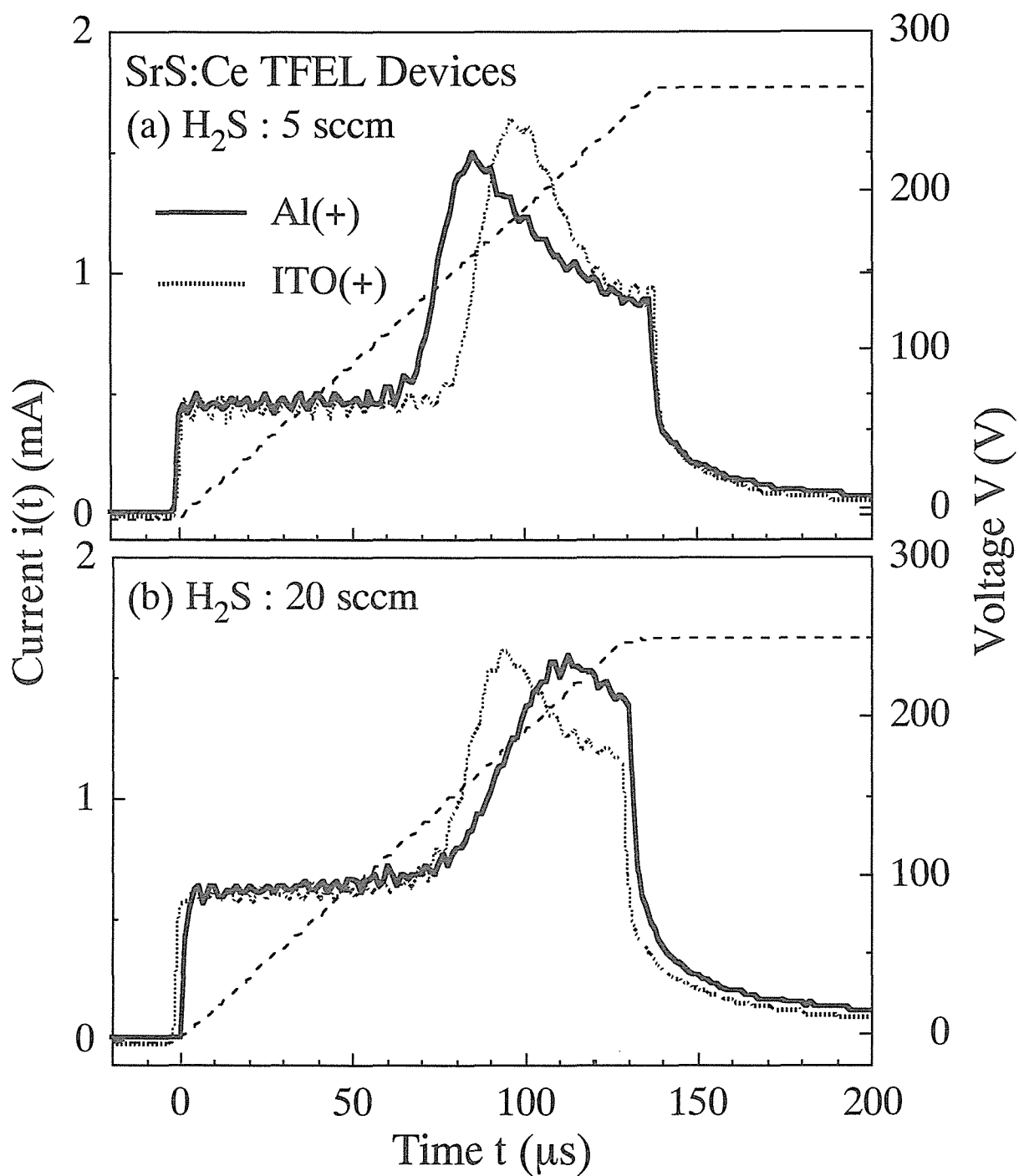


図 4-2-26  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における電流時間応答特性  $i(t)$ 。太い実線は Al 電極を正に，太い点線は ITO 透明電極を正に印加した場合の  $i(t)$  特性である。測定には，100 Hz の台形波パルス電圧を用いた。

$1\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の移動電荷量が生じている場合のものである。(a) の場合には、電圧の極性に関わらず、素子のターンオン後に急峻な立ち上がりが見られる。これに対して、(b) の場合には、ITO 電極を正にした場合にはターンオン後の急峻な立ち上がりが観測されるが、Al 電極を正にした場合には、立ち上がりがなだらかになり、素子のターンオン開始時をはっきりと観測することはできない。すなわち、ITO 電極側の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{SrS}:\text{Ce}$  界面状態と、Al 電極側の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{SrS}:\text{Ce}$  界面状態が異なっていることを示唆する。以上の結果より、過剰な  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給により生ずる輝度と発光効率の低下は、次に示す 2 つの原因によるものであると考えられる。まず 1 つめは、過剰な  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給により ITO 電極側の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  /  $\text{SrS}:\text{Ce}$  界面が何らかの影響を受け、電荷の放出が効率良く生じないことである。もう 1 つは、過剰な  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給により  $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層内に生成された Sr 欠陥がホットエレクトロンのエネルギーを捕獲してしまうということである。

$\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給は、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の結晶性を改善させることと、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $\text{SrS}$  格子中への取り込みを促進させることにおいて必要不可欠である。しかし、過剰な供給は輝度や発光効率の低下を引き起こしてしまう。本実験では、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量の最適値は 3 ~ 5 sccm にあった。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 3 sccm の場合に、しきい電圧より 40 V 高い印加電圧 (1 kHz のパルス波電圧) において、輝度  $955\text{ cd}/\text{m}^2$  と発光効率  $1.15\text{ lm}/\text{W}$  が得られた。しかし、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量の最適値は、成膜速度や基板温度などの成膜条件に依存すると思われるので、十分に注意を払うことが必要であろう。

#### 4-2-5. 基板温度

これまで、多くの研究機関において基板温度を  $300\sim 600^\circ\text{C}$  程度にまで変化させた実験が行われ、基板温度を高くすることにより  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜における結晶性の改善や薄膜 EL 素子における輝度の向上が報告されている。<sup>(4-9, 11, 13, 16~18, 30)</sup> 本実験では、基板温度を  $450\sim 650^\circ\text{C}$  に変化させた場合における  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜ならびに  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜 EL 素子について検討を行う。 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の成膜時における  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量は 5 sccm とした。また、電子銃のエミッション電流は 350 mA に固定し、4 分間の成膜を行った。以下に、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の成膜条件をまとめる。なお、成膜後の熱処理は行っていない。

### <成膜条件>

成膜方法：電子線蒸着法

基板：石英ガラス基板

蒸着源：SrS:Ce 高密度焼結ペレット (Ce 仕込量：0.2 mol%)

基板温度：450～650℃

硫黄供給：H<sub>2</sub>S ガス供給 (熱分解温度：900℃)

H<sub>2</sub>S ガス供給量：5 sccm

エミッション電流 I<sub>e</sub>：350 mA

成膜時間：4 min.

まずはじめに SrS:Ce 薄膜の XRD 測定 ( $2\theta$ : 20～60 deg.) を行った。X 線源には CuK $\alpha$  を用いた。すべての試料において SrS の (111)、(200)、(220)、(311)、および (222) 各面に起因する XRD ピークが観測された。図 4-2-27(a) に (111)、(200) および (220) 面に起因する XRD ピークの回折強度 [(111)、(200) および (220) 面に起因する回折強度をそれぞれ  $I_{(111)}$ 、 $I_{(200)}$  および  $I_{(220)}$  とする]、(b) に  $I_{(200)}$  に対する  $I_{(111)}$  および  $I_{(220)}$  の比、(c) に (111) と (200) 面に起因する XRD ピークの半値幅 (FWHM) を示す。(a) を見ると、基板温度の増加に伴い、 $I_{(111)}$  と  $I_{(200)}$  は顕著に増加し、 $I_{(220)}$  はわずかな増加が観測される。配向性に関しては、(b) より基板温度が低い場合 (550℃ 以下) においては <111> 軸に配向している。しかし、基板温度が高い場合 (550℃ 以上) の場合においては、 $I_{(111)} / I_{(200)}$  は 1 に近くなり、<111> 軸と <100> 軸に配向する。なお、 $I_{(111)} / I_{(200)}$  および  $I_{(220)} / I_{(200)}$  が基板温度の増加に伴って減少するという傾向は、Onisawa らの結果と一致している。<sup>(4-18)</sup> また、(c) を見ると、(111) および (200) 面に起因する XRD ピークの半値幅は、ほぼ同様の基板温度依存性を示す。基板温度を 550℃ まで高くすることにより、半値幅の値は減少する。この結果は、Onisawa らの結果と一致する。<sup>(4-18)</sup> 一方、550℃ 以上の基板温度においては半値幅の値は飽和する。(200) 面に起因する半値幅の値が最も小さかったのは、基板温度が 600℃ の場合 (0.219°) であった。しかし、この値は SrS:Ce 粉末蛍光体の半値幅 (0.148°) と比較するとまだ大きく、さらなる改善が望まれる。以上の結果より、基板温度を高くすることにより、SrS の

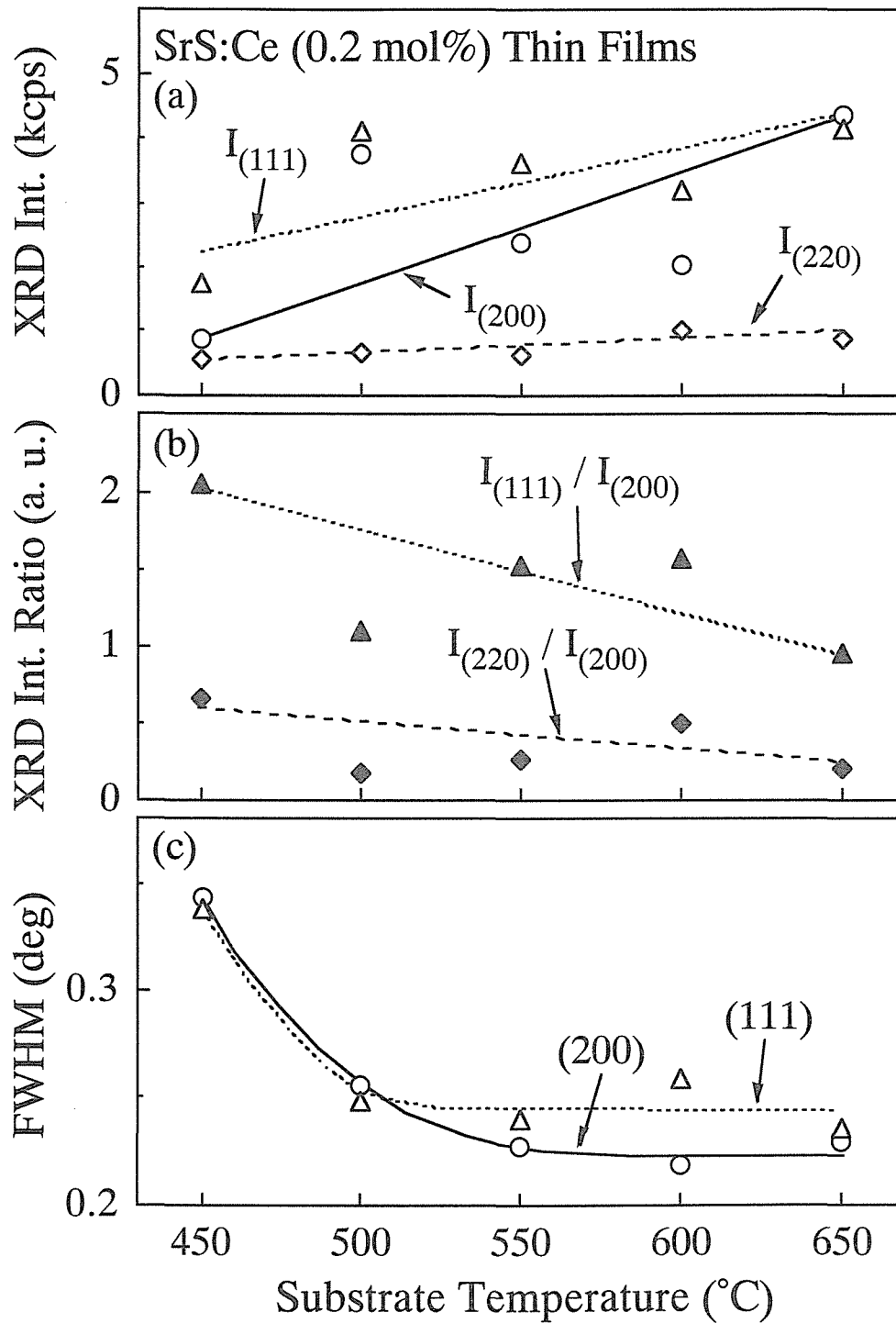


図 4-2-27 XRD 測定の結果. (a) に (111), (200) および (220) 面に起因する XRD ピークの回折強度 [ $I_{(111)}$ ,  $I_{(200)}$  および  $I_{(220)}$  面に起因する回折強度をそれぞれ  $I_{(111)}$ ,  $I_{(200)}$  および  $I_{(220)}$  とする], (b) に  $I_{(200)}$  に対する  $I_{(111)}$  および  $I_{(220)}$  の比, (c) に (111) と (200) 面に起因する XRD ピークの半値幅 (FWHM) を示す. X 線源には  $\text{CuK}\alpha$  を用いた.



結晶性が改善されることがわかった。しかし、半値幅に関しては、550°C 以上の基板温度において飽和した。

次に、PL 特性について検討を行う。図 4-2-28 に励起波長を 265 nm にした場合における PL スペクトルを示す。これを見ると、発光ピークは基板温度にあまり依存することなく 500~510 nm の間に位置していることがわかる。図 4-2-29 に (a) 265 nm 励起を行った場合の PL ピーク強度  $I_{265}$ 、(b) 430 nm 励起を行った場合の PL ピーク強度  $I_{430}$ 、および (c)  $I_{265} / I_{430}$  相対比の基板温度依存性を示す。 $I_{265}$  は基板温度の増加に伴って増加する。基板温度が 650°C の場合には、450°C の場合より約 3 倍に増加する。一方、 $I_{430}$  は、基板温度が 600°C 以下の場合では、基板温度の増加に対してわずかな増加しか見られず、600°C 以上の基板温度において顕著な増加を示す。この  $I_{430}$  の増加は、SrS 格子中への  $Ce^{3+}$  発光中心の取り込み量の増加を示唆する。また、基板温度が 600°C 以上の場合における  $I_{430}$  の顕著な増加は、おそらく Sr の再蒸発に伴う Sr 欠陥の生成が原因であると考えられる。この  $Ce^{3+}$  発光中心の取り込み量の増加、ならびに基板温度の増加に伴う SrS の結晶性の改善が  $I_{265}$  の増加を引き起こしていると考えられる。一方、 $I_{265} / I_{430}$  の相対比を調べることにより、取り込まれた  $Ce^{3+}$  発光中心に対して母体が吸収したエネルギーがどの程度効率良く伝達されているのかを間接的に知ることができる。図 4-2-29(c) を見ると、 $I_{265} / I_{430}$  の相対比は、基板温度が 550°C の場合において最大値を示す。つまり、基板温度が 550°C の場合において、SrS 母体が吸収した励起エネルギーを最も効率良く  $Ce^{3+}$  発光中心に伝達していることが示唆される。 $I_{265} / I_{430}$  比の基板温度依存性は、SrS 母体の結晶性に依存すると考えられる。図 4-2-27(c) に示したように、基板温度が 450~550°C の場合における  $I_{265} / I_{430}$  の増加は、SrS の結晶性の改善によると考えられる。一方、基板温度が 550~650°C の場合における  $I_{265} / I_{430}$  比の減少は、Sr の再蒸発や  $Ce^{3+}$  発光中心の取り込み量の増加に伴う電荷の不一致により生成された Sr 欠陥が励起エネルギーを吸収したことが原因であると考えられる。図 4-2-30 に同試料における PL 励起スペクトルを示す。図より、基板温度の増加に伴い、SrS 母体のバンド間励起に起因する間接励起帯が長波長側にシフトする。基板温度が 650°C の場合における間接励起帯のピーク波長 (268 nm) は、450°C の場合のそれよりも長波長側に 10 nm シフトした。つまり、励起スペクトルからも、基板温度の増加に

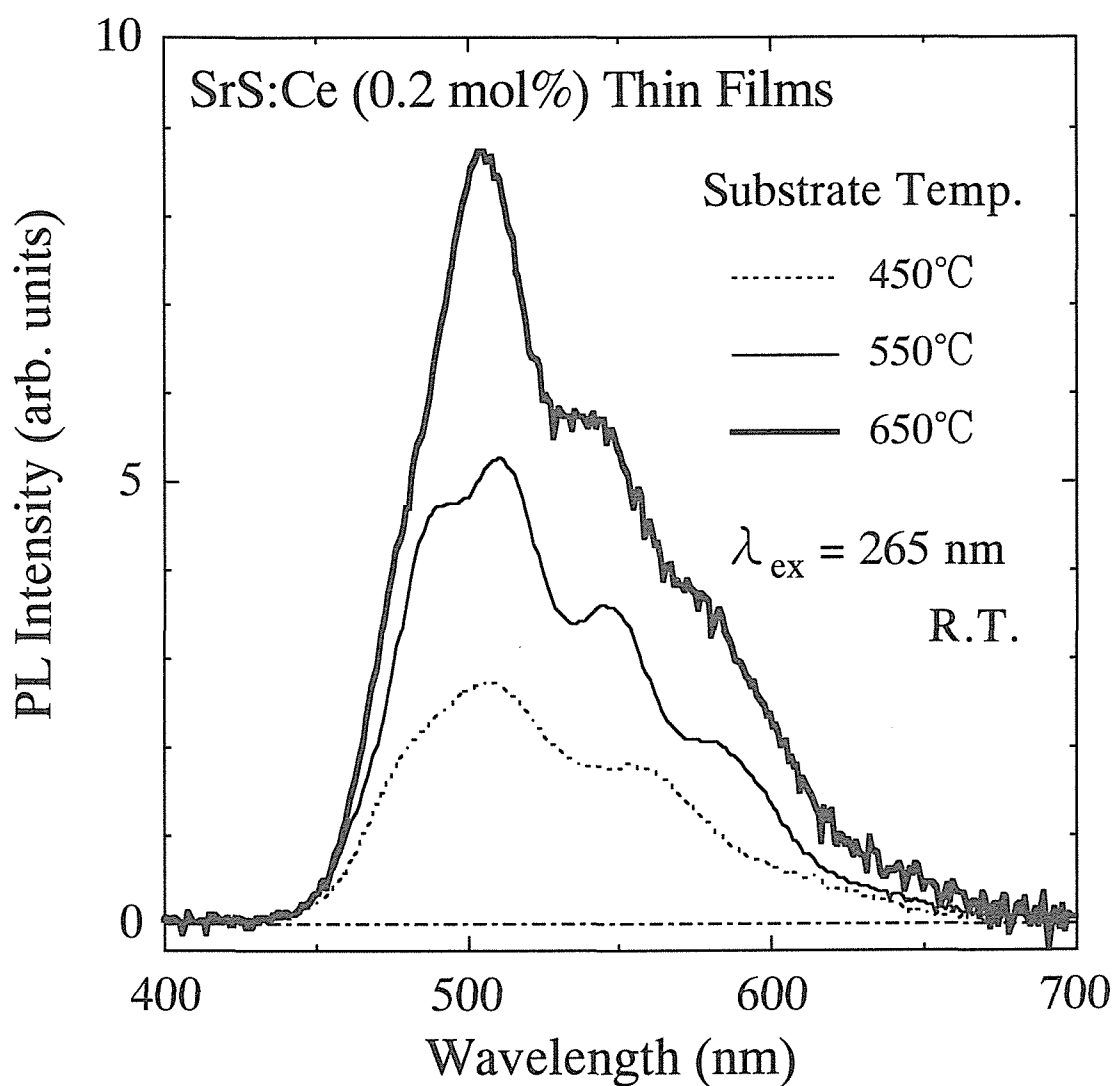


図 4-2-28 基板温度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜における PL スペクトル．励起波長は 265 nm とした．室温条件下により測定を行った．

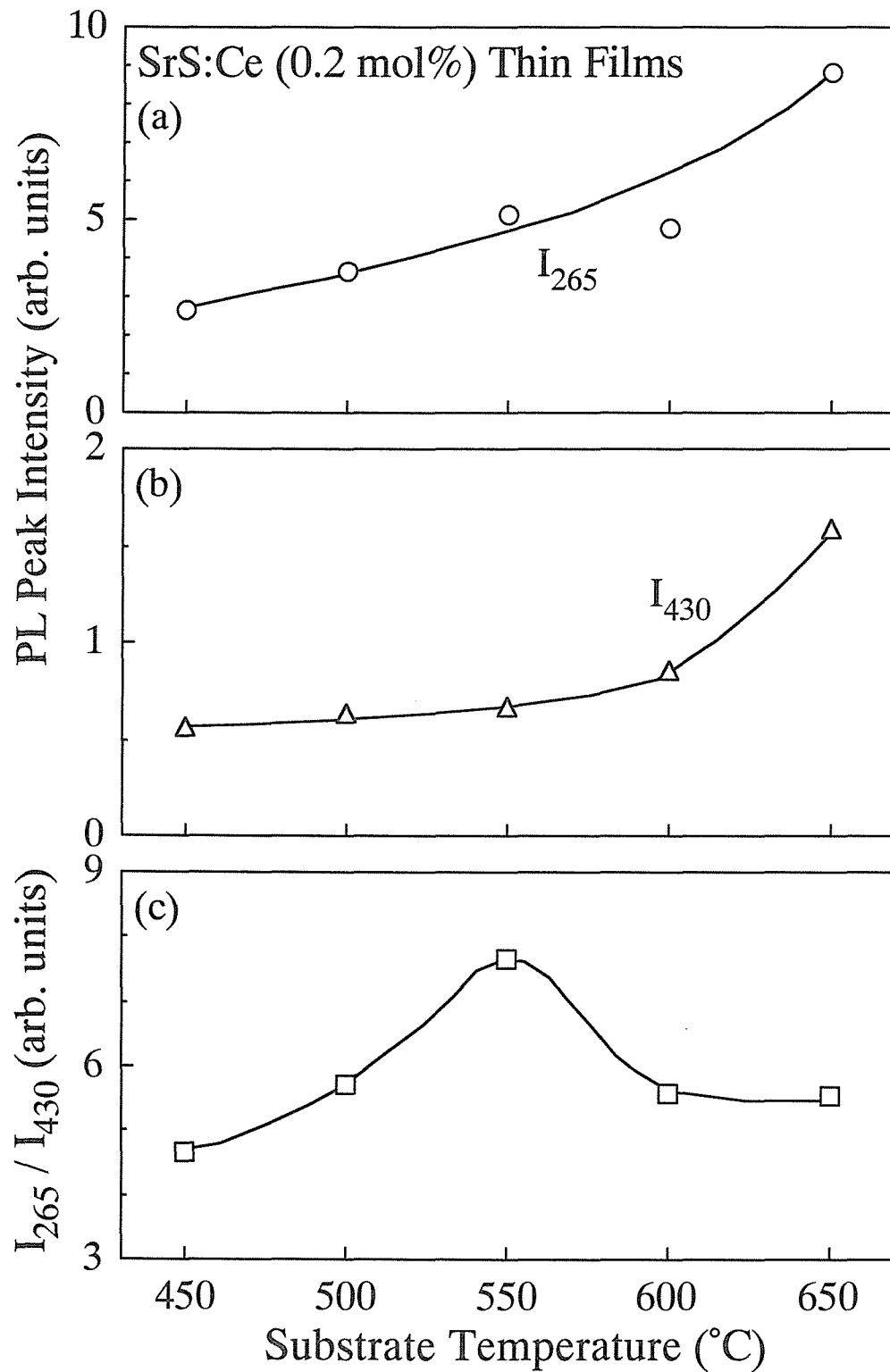


図 4-2-29 (a) 265 nm 励起を行った場合の PL ピーク強度  $I_{265}$ , (b) 430 nm 励起を行った場合の PL ピーク強度  $I_{430}$ , および (c)  $I_{265} / I_{430}$  相対比における基板温度依存性

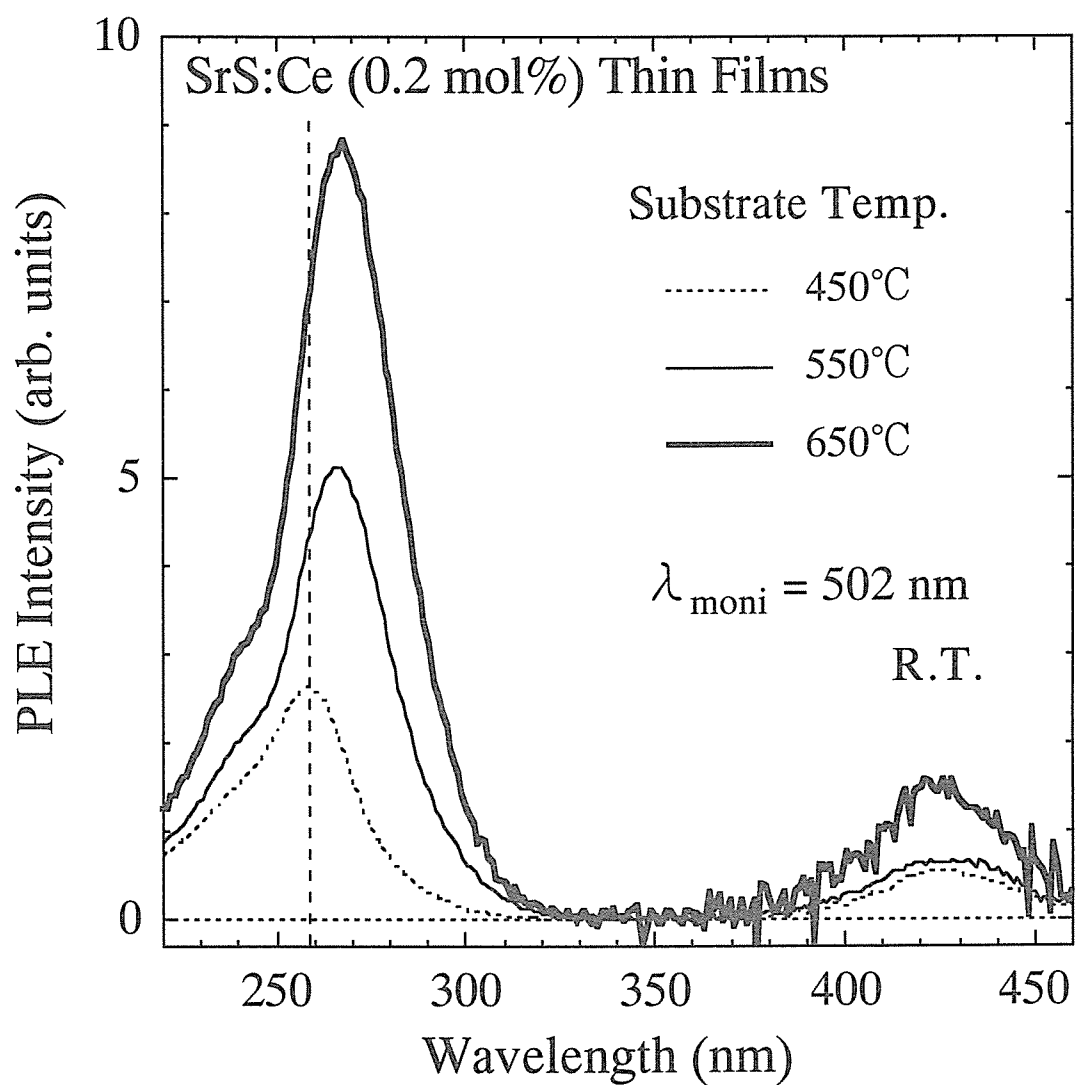


図 4-2-30 基板温度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜における PL 励起スペクトル。モニター波長は 502 nm とした。室温条件下において測定を行った。

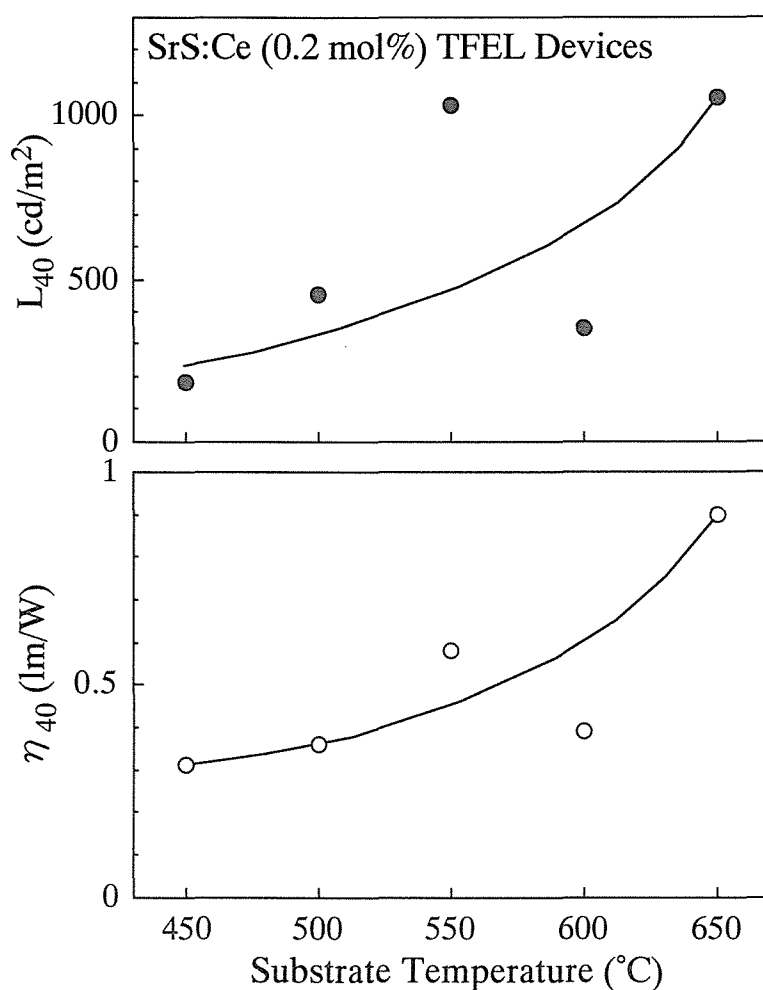


図 4-2-31 基板温度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における  $L_{40}$  と  $\eta_{40}$  の基板温度依存性．1 kHz のパルス波電圧により駆動した場合である．

表 4-2-5 基板温度を変化させて作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子における，しきい電圧よりも 40 V または 60 V 高い場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ ), 発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値．1 kHz のパルス波電圧により駆動した場合である．

Substrate Temp. (°C)	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{40}$ (lm/W)	CIE(x, y)	$L_{60}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{60}$ (lm/W)	CIE(x, y)
450	185	0.31	(0.29, 0.51)	305	0.34	(0.29, 0.51)
500	450	0.36	(0.29, 0.52)	585	0.34	(0.28, 0.52)
550	1030	0.58	(0.28, 0.52)	1185	0.54	(0.28, 0.52)
600	345	0.39	(0.29, 0.53)	490	0.41	(0.29, 0.53)
650	1055	0.90	(0.28, 0.52)	1260	0.80	(0.29, 0.52)

に伴い、SrS 母体内に Sr 欠陥が生成されていることが示唆される。

続いて、SrS:Ce 薄膜 EL 素子について検討を行う。素子構造は図 4-2-1 を用いた。図 4-2-31 にしきい電圧よりも 40 V 高い電圧を印加した場合の輝度  $L_{40}$  と発光効率  $\eta_{40}$  の基板温度依存性を示す。素子に 1 kHz のパルス波電圧を印加した場合の結果である。図 4-2-31 より、 $L_{40}$  と  $\eta_{40}$  はいずれも基板温度の増加に伴って増加する。基板温度が 650°C の場合における  $L_{40}$  と  $\eta_{40}$  は、基板温度が 450°C の場合のそれらと比較してそれぞれ約 6 倍と約 3 倍大きい。一方、 $L_{40}$  と  $\eta_{40}$  の基板温度依存性は、 $I_{265}$  のそれ [図 4-2-29(a) を参照] と類似している。特に、 $\eta_{40}$  の場合には良く類似している。また、それぞれの素子における EL 発光の発光色は、基板温度によらず緑白色を呈し、これは、SrS:Ce 薄膜における 265 nm 励起による PL 発光の発光色と一致する。つまり、SrS:Ce 薄膜 EL 素子における発光色、輝度、および発光効率は、SrS:Ce 薄膜の母体励起による PL 発光と密接な関係があると推察される。最後に、表 4-2-5 に、それぞれの素子におけるしきい電圧よりも 40 V または 60 V 高い場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ )、発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値をまとめる。

以上、本項では基板温度を 450~650°C にまで変化させて SrS:Ce 薄膜を作製した。SrS の結晶性は基板温度を高くすることにより改善した。また、SrS:Ce 薄膜の発光強度は、基板温度の増加に対応して増加した。一方、SrS:Ce 薄膜 EL 素子においても、基板温度の増加により高輝度・高発光効率を得られた。最も良い値を示したのは、基板温度が 650°C の場合で、 $L_{40}$  が 1055 cd/m<sup>2</sup>、 $\eta_{40}$  が 0.90 lm/W を示した。(1 kHz パルス波電圧駆動)

#### 4-2-6. 発光層成膜後の熱処理の効果

適量 (3~5 sccm) の H<sub>2</sub>S ガス供給と高い基板温度 (550°C 以上) により、約 1000 cd/m<sup>2</sup> の高輝度 ( $L_{40}$ ) と約 1 lm/W の高発光効率 ( $\eta_{40}$ ) が得られた。しかし、CIE 色度座標値は、x 値が 0.28~0.30、y 値が 0.51~0.55 を示し、緑白色発光であった。これは、Ce<sup>3+</sup> 発光中心と成膜時に生成される Sr 欠陥との近接化により生成される Ce<sup>3+</sup>-V<sub>Sr</sub> 複合中心が原因であると考えられる。これまで、SrS:Ce 薄膜 EL 素子の青色の色純度を改善する手段として、高温による熱処理が報告されている。<sup>(4-30, 32, 34, 35, 38)</sup> Okamoto らは、Ar 雰囲気中で 720°C の熱処理を施すことにより、CIE 色度座標 (0.18, 0.35) が得られることを示している。<sup>(4-30)</sup>

Horng らも、850°C の RTA (Rapid Thermal Annealing) により、SrS:Ce の理想的な発光が得られることを示している。<sup>(4-32)</sup> Benalloul らは、ALE (Atomic Layer Epitaxy) 法により作製した SrS:Ce 薄膜において、熱処理温度の増加により、孤立した  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の生成に伴い青色の色純度が改善されることを明らかにしている。また、最適な熱処理温度は 750°C であることも示している。<sup>(4-38)</sup> 以上に示したように、SrS:Ce 本来の発光<sup>(4-43, 44)</sup> を得るためには、最低でも 720°C 以上の高い熱処理温度が必要になる。しかし、ガラス基板を用いた SrS:Ce 薄膜 EL 素子、例えば、透明薄膜 EL 素子<sup>(4-51, 52)</sup> においては、ITO 透明電極がダメージを受ける恐れがあるので、650°C より高い熱処理温度は避けるべきであると考えられる。また、高温熱処理は、Ce や Sr などが絶縁層内に拡散する恐れがあるために、<sup>(4-53)</sup> あまり適した手法とは言えない。本実験では、3-2 節の知見を元に、SrS:Ce 薄膜において低温熱処理 (450~650°C) を行うことにより薄膜中に存在する過剰な硫黄を取り除くことを試みた。これにより、化学量論比に満足する SrS 母体の形成と  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の抑制による青色の色純度の改善ならびに発光効率の向上が期待される。

熱処理はランプアニール炉を用いて行った。目的温度まで 2 分で昇温を行った。昇温速度は約 3.8~5.4°C/sec. である。また、熱処理は Ar 雰囲気にて行った。

はじめに、5 sccm の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給と 550°C の基板温度において作製した SrS:Ce 薄膜を用いて、熱処理温度を 550°C と一定にし、熱処理時間を 2~60 min. に変化させた場合について検討を行う。まず、熱処理による結晶性の変化を調べるために、XRD 測定を行った。しかし、XRD 測定からは、低温の熱処理による SrS:Ce 薄膜の結晶性の改善を示唆するような結果、例えば XRD ピークの強度の増加や半値幅の減少は観測されなかった。次に、PL 特性の結果を示す。図 4-2-32 に励起波長を 270 nm とした場合における PL スペクトルを示す。図 4-2-32 を見ると、550°C の熱処理を施しても発光ピークの変化は観測されない。また、発光強度は熱処理時間によらず熱処理を施すことにより約 15% 低下する。図 4-2-33 に同薄膜試料における PL 励起スペクトルを示す。熱処理を施していない場合には、励起帯のピーク波長は 274 nm であった。これに対して熱処理時間に関わらず熱処理を施すことにより、ピーク波長は短波長側に 4 nm シフトする。つまり、550°C で熱処理を施すことにより、薄膜表面の Sr 欠陥が減少していることが示唆される。

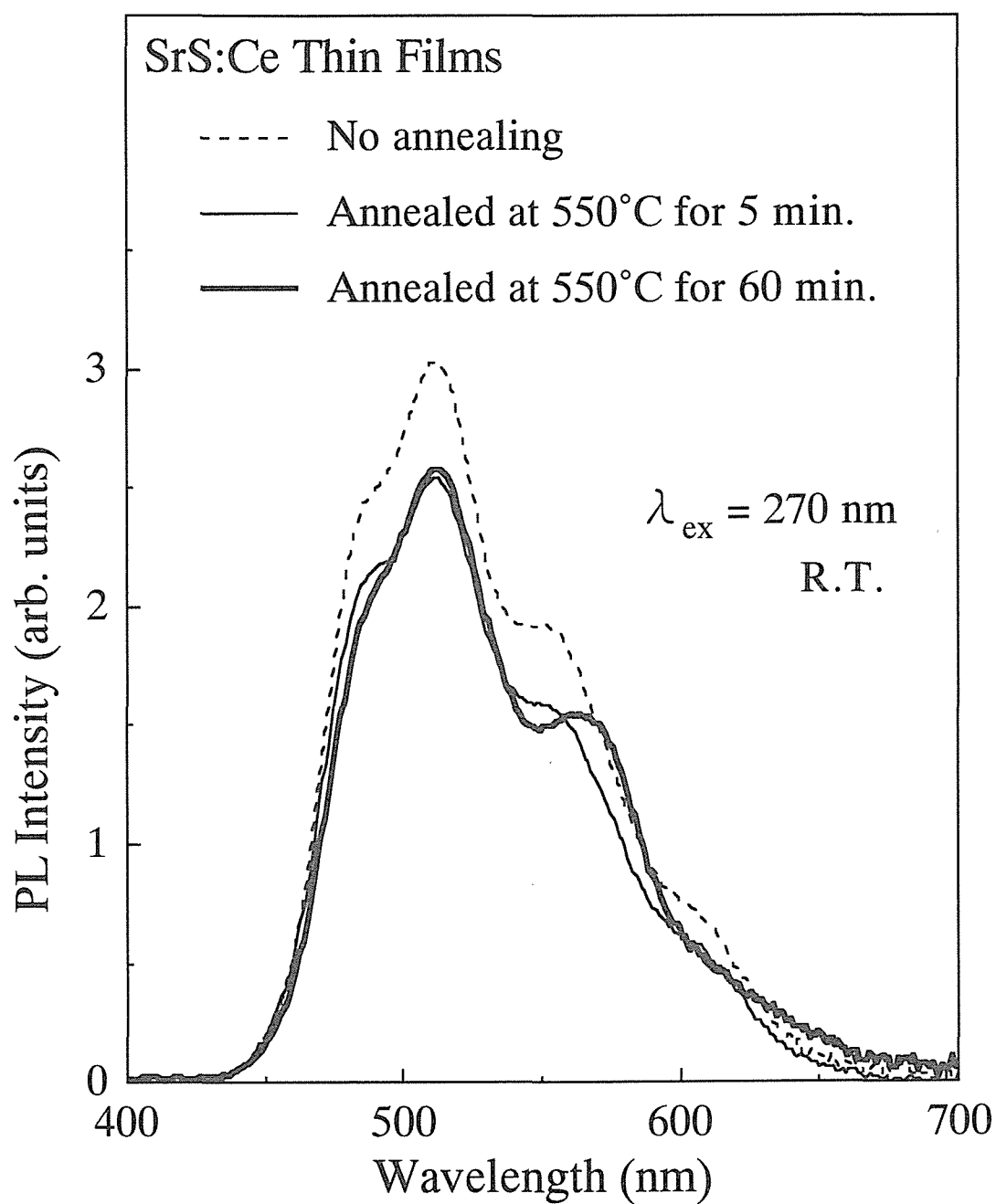


図 4-2-32 550°C の熱処理を行った場合における PL スペクトル．熱処理時間を 2～60 min. に変化させた．励起波長は 270 nm とした．5 sccm の H<sub>2</sub>S ガス供給と 550°C の基板温度において作製した SrS:Ce 薄膜試料を用いた．



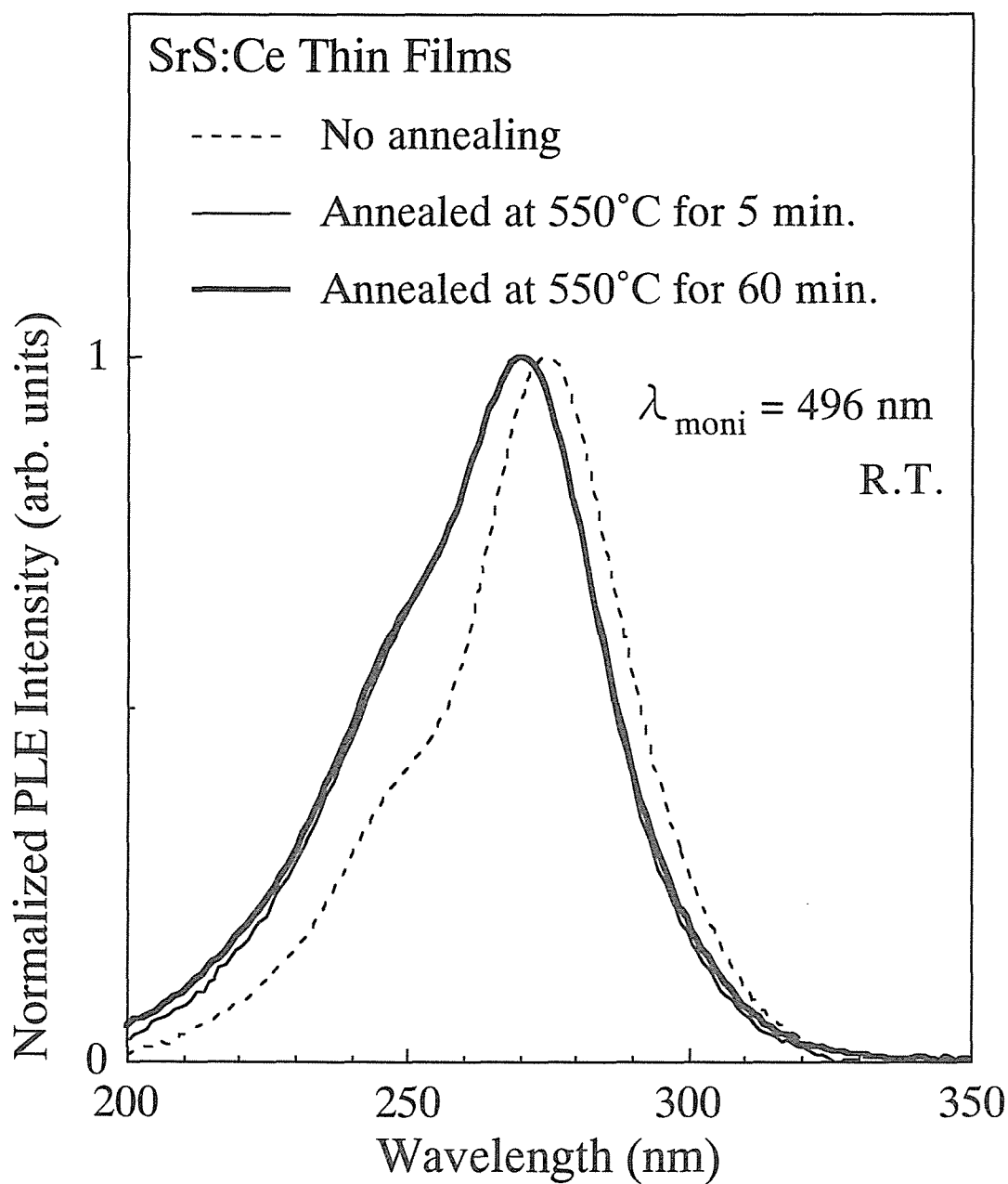


図 4-2-33 550°C の熱処理を行った場合における PL 励起スペクトル．熱処理時間を 2～60 min. に変化させた．ピーク強度値において規格化を行った．モニター波長は 496 nm とした．5 sccm の H<sub>2</sub>S ガス供給と 550°C の基板温度において作製した SrS:Ce 薄膜試料を用いた．

続いて、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量を 0.5 または 5 sccm と変化させて作製した薄膜試料 (基板温度は  $550^\circ\text{C}$ ) の熱処理の効果について検討を行う。これは、Sr 欠陥の生成量が異なる薄膜における熱処理の効果調べる実験である。熱処理は  $450\sim 650^\circ\text{C}$  の温度範囲において (3 min.) 行った。XRD 測定を行ったが、いずれの薄膜においても、熱処理による結晶性の改善を示唆する結果は得られなかった。図 4-2-34 に  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量を (a) 0.5 sccm または (b) 5 sccm 供給した薄膜試料における熱処理温度を変化させた場合の PL スペクトルを示す。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量を 0.5 sccm とした場合の薄膜 (熱処理前) における PL スペクトルは 480 nm ( ${}^2\text{F}_{5/2}$ ) と 527 nm ( ${}^2\text{F}_{7/2}$ ) にピークを有する。 $450^\circ\text{C}$  で熱処理を施した場合には、ピーク波長はそれぞれ 2 nm 短波長側にシフトし、それぞれ 478 nm と 525 nm に位置する。 $550^\circ\text{C}$  で熱処理を施した場合では、485 nm と 533 nm に発光ピークが存在すると共に、485 nm よりも短波長側に発光成分が観測される。また、 $650^\circ\text{C}$  にまで基板温度を増加することにより、474 nm をピークとする発光成分が主となるが、同時に長波長側にも大きな発光成分が観測される。発光強度に関しては、熱処理温度が  $550^\circ\text{C}$  の場合に最も大きかった。熱処理前の発光強度と比較すると、約 2 倍に増加した。一方、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量が 5 sccm の場合の薄膜 (熱処理前) では、502 nm と 542 nm を含めて多数の発光ピークを有する PL スペクトルが得られる。PL 強度は、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを 0.5 sccm 供給した場合と比較して約 6 倍であった。この試料の場合には、502 nm と 542 nm をピークとする発光成分は、熱処理温度の増加に伴い、発光ピークが長波長側にシフトすると共に、PL 強度が減少する。しかし、480 nm 以下の短波長成分は熱処理温度によらずほとんど変化しない。

以上の結果より、低温熱処理では、薄膜表面の Sr 欠陥は抑制できるが、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の抑制はほとんどできないことがわかった。逆に、薄膜中に Sr 欠陥が多く存在する場合には、熱処理による新たな  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成が生じ、その結果として発光波長の長波長側へのシフトと、発光強度の低下が観測された。しかしながら、Sr 欠陥が少ない薄膜においては  $550^\circ\text{C}$  の熱処理を行うことにより効果が確認された。最後に、本実験では  $550^\circ\text{C}$  の基板温度により作製した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜を用いて熱処理の実験を行ったが、熱処理による効果を高めるためには、ある程度低い基板温度、例えば  $300\sim 400^\circ\text{C}$  程度の基板温度において  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜を作製することが望ましいのではないかとと思われる。<sup>(4-30)</sup>

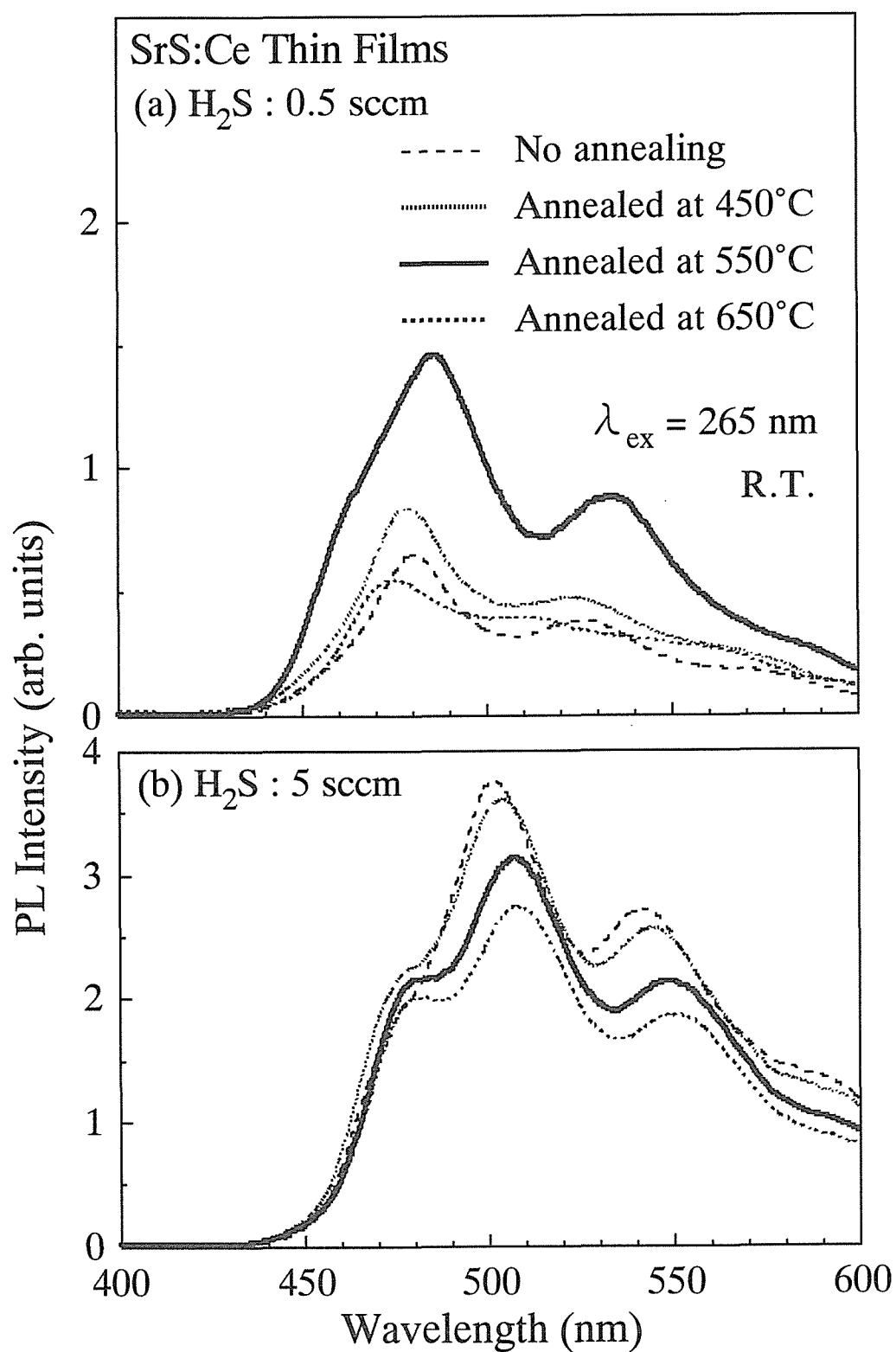


図 4-2-34 熱処理温度を変化させた場合の PL スペクトル．(a) は 0.5 sccm，(b) は 5 sccm の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給して作製した SrS:Ce 薄膜の場合である．励起波長は 265 nm とした．

#### 4-2-7. まとめ

本節では、ガラス基板を用いた二重絶縁薄膜 EL 素子における高輝度化ならびに高発光効率化を目指して、成膜条件の最適化を行うことによる SrS:Ce 発光層の高品質化を試みた。成膜条件として、成膜速度、硫黄供給の方法、H<sub>2</sub>S ガスの供給量および基板温度に着目した。さらに成膜後の熱処理に関する検討も行った。

成膜速度は、17 nm/min. と 340 nm/min. の 2 通りの場合について検討を行った。SrS:Ce 薄膜の結晶性を調べた XRD 測定では成膜速度が遅い方 (17 nm/min.) が良い結果を示したが、SrS:Ce 薄膜の結晶粒の成長ならびに Sr / S 組成比の膜厚方向に対する均一性においては成膜速度が速い方 (340 nm/min.) が適していることがわかった。SrS:Ce 薄膜における PL 特性の評価より、成膜速度を速くした方 (340 nm/min.) が Sr 欠陥の生成による Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子中への取り込みのにより、高い PL 発光が得られることがわかった。同時に、成膜速度が速い場合 (340 nm/min.) に Ce<sup>3+</sup>-V<sub>Sr</sub> 複合中心の生成による PL スペクトルの長波長側へのシフトが観測された。一方、薄膜 EL 素子における EL 特性は、SrS:Ce 薄膜における PL 特性の結果と同様に、成膜速度を速くした場合 (340 nm/min.) に高輝度  $L_{40} = 371 \text{ cd/m}^2$ 、高発光効率  $\eta_{40} = 0.71 \text{ lm/W}$  が得られた。(1 kHz パルス波電圧駆動)

硫黄供給を、ZnS 共蒸着または H<sub>2</sub>S ガス供給 (5 sccm) により試みた。結晶性の良い SrS:Ce 薄膜を作製するためには、H<sub>2</sub>S ガスの供給が有効であることがわかった。ZnS 共蒸着および H<sub>2</sub>S ガス供給を行った場合の PL 強度は、硫黄供給を行わなかった場合と比較して、それぞれ約 25 倍および約 75 倍に増加した。H<sub>2</sub>S ガス供給を行った場合の方が、SrS 母体内の Sr 欠陥の生成による Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子中への取り込みの促進により、高い発光が得られることがわかった。また、測定面の異なる (成膜終了直前と成膜初期段階) PL 特性ならびに薄膜 EL 素子における電気的特性の結果より、H<sub>2</sub>S ガス供給を行った場合の方が Sr / S 組成比の膜厚方向への均一性が高いことがわかった。すなわち、安定な硫黄供給を行うには H<sub>2</sub>S ガス供給が非常に有効であることがわかった。薄膜 EL 素子の EL 特性においても、H<sub>2</sub>S ガス供給 (5 sccm) の場合に良い結果が得られ、 $L_{40} = 1050 \text{ cd/m}^2$ 、 $\eta_{40} = 0.97 \text{ lm/W}$ 、CIE(0.29, 0.55) を示した。(1 kHz パルス波電圧駆動)

H<sub>2</sub>S ガス供給の供給量をマスフローコントローラーを用いて 0~20 sccm の範囲におい

て変化させて SrS:Ce 薄膜を作製した。H<sub>2</sub>S ガスの供給量を多くすることにより、SrS:Ce 薄膜の結晶性が改善された。また、SrS:Ce 薄膜の PL 強度は、SrS 母体のバンド間励起ならびに Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 4f-5d 直接励起のいずれの場合においても、H<sub>2</sub>S ガスの供給量を増加させることにより増加した。SrS 母体のバンド間励起を行った場合における PL 強度において、20 sccm の H<sub>2</sub>S ガスを供給した場合は、0 sccm の場合より、約 100 倍大きかった。しかし、ピーク波長は 27 nm 長波長側にシフトし、512 nm であった。また、H<sub>2</sub>S ガスの供給量を多くすることにより、PL 励起スペクトルの間接励起帯のピークが長波長側にシフトした。つまり、硫黄過剰な成膜雰囲気により、Sr 欠陥の生成による Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子中への取り込みが促進されることがわかった。しかし、薄膜 EL 素子の EL 特性における H<sub>2</sub>S ガスの供給量の最適値は、SrS:Ce 薄膜の PL 特性の結果とは一致しなかった。過剰な H<sub>2</sub>S ガスの供給を行うことにより、絶縁層／発光層界面の劣化や母体内の Sr 欠陥によるホットエレクトロンの捕獲が要因となり輝度飽和が生じた。EL 特性における H<sub>2</sub>S ガスの供給量の最適値は 3～5 sccm であることがわかった。3 sccm の H<sub>2</sub>S ガス供給を行った場合に、 $L_{40} = 955 \text{ cd/m}^2$ 、 $\eta_{40} = 1.15 \text{ lm/W}$ 、 $\text{CIE}(x, y) = (0.28, 0.53)$  を示し、最高輝度は  $1810 \text{ cd/m}^2$  (発光効率:  $1.35 \text{ lm/W}$ ) を記録した。(1 kHz パルス波電圧駆動)

基板温度を 450～650°C の範囲内で変化させて SrS:Ce 薄膜を作製した。基板温度を高くすることにより、SrS:Ce 薄膜の結晶性の改善と、Ce<sup>3+</sup> 発光中心の取り込みの促進による発光強度の増加が観測された。Ce<sup>3+</sup> 発光中心の取り込みは 600°C 以上の基板温度において顕著であった。SrS のバンド間励起を行った場合の発光強度において、基板温度 650°C の場合は、450°C の場合よりも約 3 倍大きくなった。一方、薄膜 EL 素子における輝度と発光効率の基板温度依存性は、SrS 母体のバンド間励起を行った場合の PL 強度の基板温度依存性とほぼ同じであった。また、EL 発光の発光色も、SrS 母体のバンド間励起を行った場合の PL 発光のそれと対応した。650°C の基板温度で作製した SrS:Ce 薄膜 EL 素子において、 $L_{40} = 1055 \text{ cd/m}^2$ 、 $\eta_{40} = 0.90 \text{ lm/W}$ 、 $\text{CIE}(x, y) = (0.28, 0.52)$  が得られた。(1 kHz パルス波電圧駆動)

一方、緑白色発光を呈する SrS:Ce 薄膜を 650°C 以下の熱処理を行うことにより、青色の色純度の改善を試みたが、期待通りの結果は得られなかった。逆に、薄膜中に Sr 欠陥

が多く存在する場合には、熱処理を施すことにより新たな  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成による発光ピークの長波長側へのシフトが観測された。一方、Sr 欠陥が少ない薄膜においては、 $550^{\circ}\text{C}$  の熱処理を施すことにより、発光強度が約 2 倍に増加した。つまり、 $650^{\circ}\text{C}$  以下の熱処理において効果を得るためには、Sr 欠陥が抑制された  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜を作製する必要性があることがわかった。

### 4-3. SrS:Ce 発光層の高品質化 (II) - アルカリ金属の添加 -

#### 4-3-1. 序 - アルカリ金属の添加 -

SrS:Ce はブロードな青緑色発光を呈し、すでに実用化されている黄橙色発光の ZnS:Mn と積層することにより、白色発光が得られることが知られている。<sup>(4-54, 55)</sup> バランスの良い白色を得るためには、SrS:Ce 薄膜 EL 素子において、 $x = 0.18$ 、 $y = 0.37$  以下の CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標値が必要である。<sup>(4-54)</sup> しかし、SrS:Ce 薄膜 EL 素子の現状は、異なる成膜方法や成膜条件により、CIE 色度座標値は  $x$  値が  $0.17 \sim 0.30$ 、 $y$  値が  $0.34 \sim 0.54$  の範囲内で容易に変化する。<sup>(4-3 \sim 8, 55, 56)</sup> 一方、本論文 (4-2 節) においても、適度 ( $3 \sim 5$  sccm) な  $H_2S$  ガスの供給と  $550^\circ\text{C}$  以上の基板温度を用いることにより、しきい電圧よりも  $40\text{ V}$  高い電圧を印加した場合に、約  $1000\text{ cd/m}^2$  の高輝度と約  $1\text{ lm/W}$  の高発光効率 ( $1\text{ kHz}$  駆動) が実現できたが、CIE 色度座標値は  $x$  値が  $0.28 \sim 0.29$ 、 $y$  値が  $0.52 \sim 0.55$  を示した。最近、SrS:Ce 薄膜 EL 素子の熱処理に関する検討が多数行われ、SrS:Ce の青色の色純度を改善するためには、 $720^\circ\text{C}$  以上の熱処理温度が必要であると報告されている。<sup>(4-30, 32, 38)</sup> しかし、両側に ITO (Indium Tin Oxide) 電極を用いた透明薄膜 EL 素子<sup>(4-51, 52)</sup> などの二重絶縁薄膜 EL 素子においては、ITO 透明電極の剥離などのダメージを考慮すると、 $650^\circ\text{C}$  以下の作製プロセスが必要となる。しかしながら、前節において示したように、 $650^\circ\text{C}$  以下の熱処理では、発光ピークの長波長側へのシフトの要因となる  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心を抑制することは困難である。 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が本来の青緑色発光<sup>(4-43, 44)</sup> を呈するためには、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成を抑制し、孤立した  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心を生成する必要がある。 $\text{Sr}$  欠陥を抑制して理想的な青緑色発光を呈する  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の生成を促進させる一つの手段として、アルカリ金属の添加が考えられる。<sup>(4-57)</sup> 本論文の 3-3 節では、SrS:Ce 粉末蛍光体におけるアルカリ金属の添加は、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込みの促進、発光ピークの短波長化、および作製プロセスの低温化において非常に有効であることを見出した。特に、大きいイオン半径を有する Rb の添加が最も有効であることがわかった。

本節では、SrS:Ce 薄膜 EL 素子において、アルカリ金属を添加することにより、 $\text{Ce}^{3+}$  発

光中心の安定化による青色の色純度の改善を試みる。イオン半径の異なる 4 種類のアルカリ金属 (Li, Na, K, Rb) を蒸着源ペレットに添加し、電子線蒸着法を用いて SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子を作製した。3-3 節の表 3-3-3(a) において示したように、アルカリ金属の薄膜中への取り込み濃度が Ce の添加濃度とほぼ同じになることを考慮して、アルカリ金属のペレット中への仕込量を 8.0 mol% として実験を行った。

#### 4-3-2. 蒸着源ペレットと SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子の作製

蒸着源ペレットとして、アルカリ金属無添加のものと、4 種類のアルカリ金属をそれぞれ添加したもの、合わせて 5 種類のペレットを作製した。SrS 粉末 [SrS(1000°C, 2nd) 粉末] に  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  粉末 (高純度化学、Purity : 3N) とアルカリ金属硫化物 [ $\text{M}_2\text{S}$  (M : Li, Na, K, Rb)] を添加・混合し、その混合粉末 (約 15 g) を 300 MPa の圧力で冷間等方圧加圧 (CIP : Cold Isostatic Press) 成形した後、Ar 雰囲気中にて、900°C (昇温速度は 15°C/min.)、2 時間の焼成を行った。Ce の仕込量は 0.2 mol%、各アルカリ金属の仕込量は 8.0 mol% とした。なお、アルカリ金属硫化物は、 $\text{Li}_2\text{S}$  (高純度化学、Purity : 2Nup)、 $\text{Na}_2\text{S}$  (高純度化学、Purity : 2N)、 $\text{K}_2\text{S}$  (高純度化学、Purity : 2Nup)、 $\text{Rb}_2\text{S}$  (高純度化学、Purity : 2N) を使用した。焼成後のペレットの外観は、Li を添加したペレットのみ表面が黄緑色で (内部は薄い灰色)、それ以外のペレットの表面は (内部も含めて) 薄い灰色であった。図 4-3-1 は、蒸着源ペレットの表面における PL (Photoluminescence) スペクトルである。(a) は 270 nm 励起、(b) は 430 nm 励起を行った場合のスペクトルである。アルカリ金属を添加していないペレットは、いずれの励起においても発光しなかった。図 4-3-1(a) を見ると、Na または K を添加したペレットは、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d-4f(^2F_{5/2})$  と  $5d-4f(^2F_{7/2})$  の遷移に対応する 480 nm と 535 nm をピークとする発光が観測される。これに対して、Li または Rb を添加した場合には、 $\text{Ce}^{3+}$  の発光は弱く、代わりに 420 nm 以下や 540 nm 以上の波長領域において、SrS 母体の欠陥に起因する発光が観測される。特に、Li を添加した場合には、母体の欠陥による発光が支配的である。図 4-3-1(b) においても、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心による発光はほぼ同様の傾向を示す。Na や K を添加した場合には強い  $\text{Ce}^{3+}$  の発光が得られる。しかし、Rb を添加した場合には発光が弱く、Li を添加した場合にいたっては PL 発光が確認できなかった。以上の結果



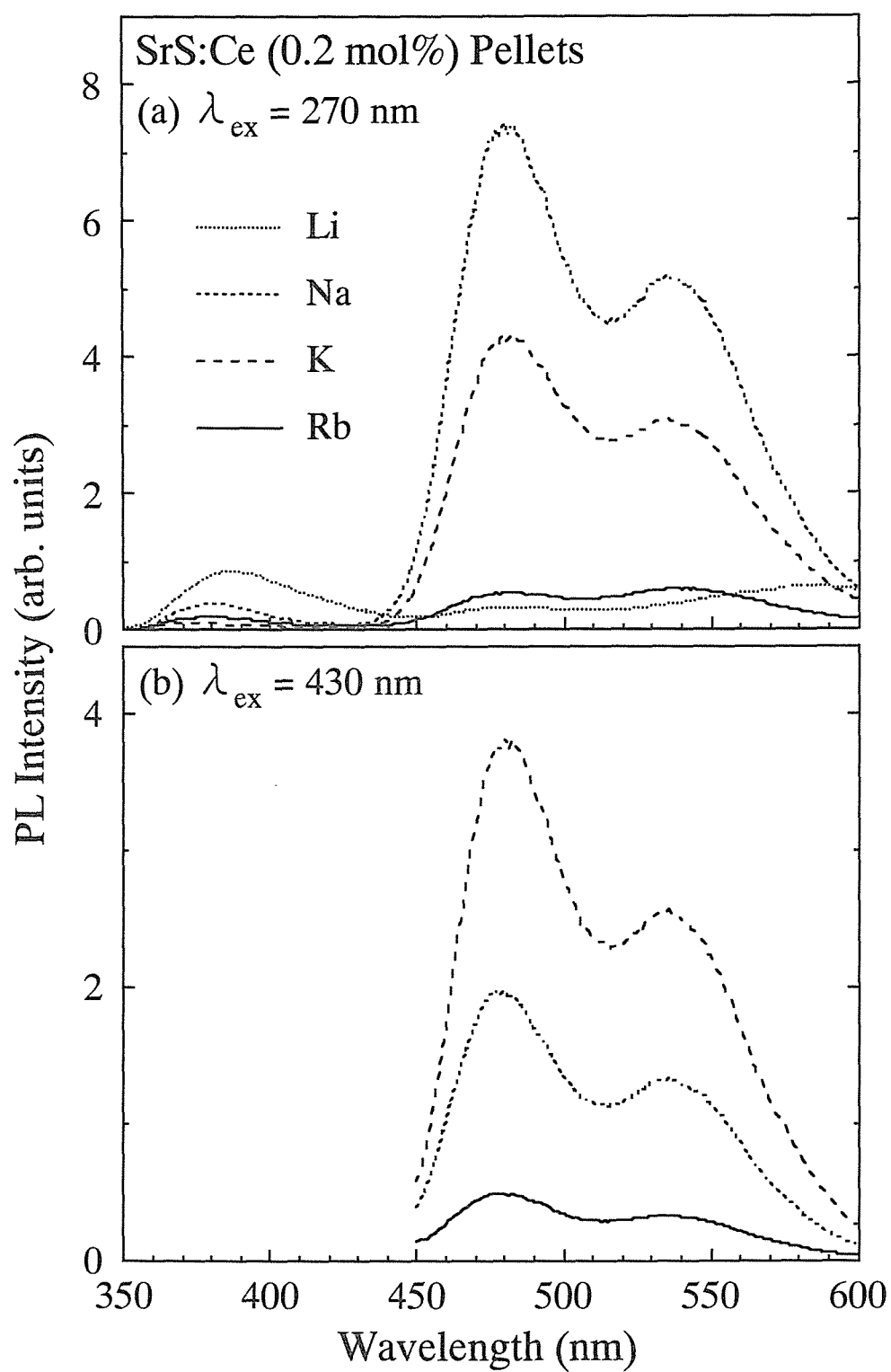


図 4-3-1 4 種類のアリカリ金属 (Li, Na, K, Rb) を添加した場合における SrS:Ce 蒸着源ペレット (表面) の PL スペクトル. (a) は励起波長を 270 nm, (b) は 430 nm とした. 測定は室温条件下により行った.

より、蒸着源ペレットにおいては、Na や K を添加した場合には、SrS 格子中に Ce が 3 価の陽イオンとして多く取り込まれていることが示唆される。しかし、Li や Rb を添加したペレットにおいても、Ce はペレットの内部や発光に関与しない形態、例えば出発材料の状態 ( $\text{Ce}_2\text{S}_3$ ) もしくは  $\text{Ce}^{4+}$  としてペレット中に残っているものと推測される。一方、Li を添加したペレットは、ペレットの外観や発光スペクトルにおいて、他のアルカリ金属を添加した場合と異なっていた。これは、Li のイオン半径 ( $0.76 \text{ \AA}$ ) が Sr のイオン半径 ( $1.18 \text{ \AA}$ ) よりも小さいために、ペレットの焼成により、添加した Li の多くが外部に蒸発し、結果としてペレット内に多くの Sr 欠陥が生成されたことによるのではないかと推察される。

続いて、SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子の作製方法について説明する。図 4-3-2 に作製した SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子構造を示す。ガラス基板上に、ITO 透明電極 (1st)、ATO (Aluminium Titanium Oxide) 絶縁層 (1st)、SiON 絶縁層、SrS:Ce 発光層、ZnS キャップ層、ATO 絶縁層 (2nd)、および ITO 透明電極 (2nd) を順に蒸着した。ATO 絶縁層 (1st と 2nd) は、ALD (Atomic Layer Deposition) 法により作製した。膜厚は  $280 \text{ nm}$  とした。SrS:Ce 発光層は、前節 (4-2 節) と同様に電子線蒸着法により作製した。 $1.2 \mu\text{m}$  厚の発光層を  $200 \sim 300 \text{ nm/min.}$  の成膜速度で蒸着した。基板温度は  $460^\circ\text{C}$  とした。また、成膜時には、 $5 \text{ sccm}$  の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給を行った。以下に成膜条件をまとめる。

#### <成膜条件>

成膜方法：電子線蒸着法

蒸着源：アルカリ金属添加 SrS:Ce 高密度焼結ペレット (Ce 仕込量： $0.2 \text{ mol\%}$ )

基板温度： $460^\circ\text{C}$

硫黄供給： $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給 ( $5 \text{ sccm}$ )

膜厚：約  $1.2 \mu\text{m}$  (水晶振動子による膜厚モニターを用いて制御)

エミッション電流  $I_e$ ： $300 \text{ mA}$

成膜レート：約  $200\text{-}300 \text{ nm/min.}$

また、SrS:Ce 発光層が外気に触れることによる薄膜表面の酸化劣化を防ぐために、SrS:Ce

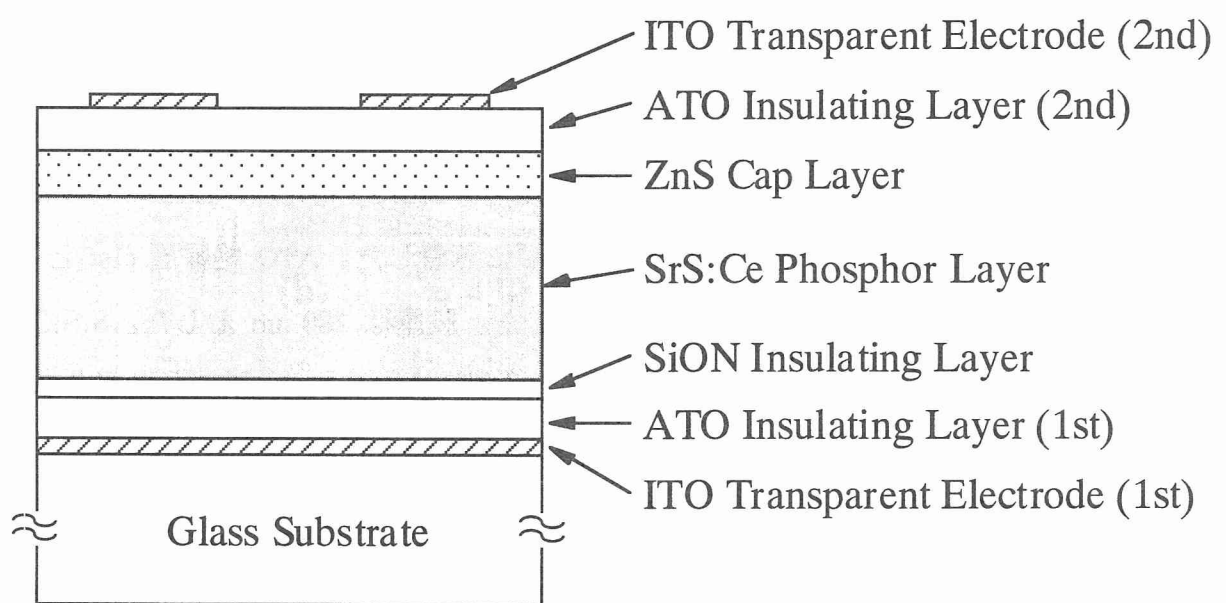


図 4-3-2 SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子構造

発光層の蒸着終了後に連続して、抵抗線加熱法により、膜厚 300 nm の ZnS キャップ層を作製した。また、EL 素子の完成後に、Ar 雰囲気中で 650°C、1 時間の熱処理を行った。なお、ITO 透明電極、ATO 絶縁層、および SiON 絶縁層の蒸着、ならびに素子の熱処理に関しては、株式会社デンソーにおいて行われた。

先に示した 5 種類の蒸着源ペレットを用いて SrS:Ce 薄膜の成膜を行ったが、Li を添加したペレットのみ、電子線の照射に耐えきれずに割れてしまった。これは、ペレット成形後の焼成により多量の Li が抜け、Li を添加したペレットが他のペレットよりも、脆くなっていたことが原因であると考えられる。

### 4-3-3. SrS:Ce 発光層の結晶性と発光特性

SrS:Ce 発光層の結晶性を調べるために、X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) 測定を行った。X 線源として  $\text{CuK}_\alpha$  を用いた。すべての試料において、SrS の rocksalt 構造に起因する XRD ピークが観測された。アルカリ金属を添加していない SrS:Ce (Nil) 薄膜、Na または Rb を添加した SrS:Ce,Na および SrS:Ce,Rb 薄膜においては、 $29^\circ$  付近に観測される (200) 面に起因する XRD ピークが最も大きかった。これに対して、K を添加した SrS:Ce,K 薄膜は、 $26^\circ$  付近に観測される (111) 面に起因する XRD ピークと (200) 面に起因する XRD ピークがほぼ同じ大きさであった。この傾向は、熱処理の有無に関わらず同様であった。表 4-3-1 にそれぞれの試料における、SrS の (200) 面に起因する XRD ピークの (a) 半値幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) と (b) d 値を示す。半値幅 [表 4-3-1(a)] に関しては、いずれの試料においても、熱処理を施すことにより小さくなる傾向がある。つまり、熱処理により結晶性が改善していることが示唆される。しかし、熱処理の有無に関わらず、アルカリ金属を添加した場合における結晶性の顕著な改善は見られなかった。また、d 値 [表 4-3-1(b)] においては、熱処理を施していない SrS:Ce,Rb 薄膜の d 値は、他の熱処理を施していない薄膜のそれと比較してわずかに大きい。これは  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.18\text{\AA}$ ) よりも大きいイオン半径を有する  $\text{Rb}^+$  が SrS 格子内に取り込まれたことによる、SrS の格子間の広がりを示唆しているのかもしれない。しかし、熱処理を施した薄膜試料では、d 値はアルカリ金属の添加による依存はあまり見られず約  $3.01\text{\AA}$  であった。なお、SrS の ASTM カードに

表 4-3-1 SrS:Ce および SrS:Ce,M (M = Na, K, or Rb) 薄膜の SrS(200) 面に起因する X 線回折ピークの (a) 半値幅 (FWHM) と (b) d 値. X 線源を  $\text{CuK}_\alpha$  とした X 線回折測定による結果である.

(a)

	FWHM of SrS(200) line (deg)	
	as-deposited	annealed
Nil	0.229	0.172
Na	0.239	0.165
K	0.258	0.155
Rb	0.231	0.169

(b)

	d value of SrS(200) line ( $\text{\AA}$ )	
	as-deposited	annealed
Nil	3.0082	3.0101
Na	3.0102	3.0099
K	3.0016	3.0131
Rb	3.0186	3.0101

よる (200) 面に起因する  $d$  値は  $3.007 \text{ \AA}$  である。

図 4-3-3 に二次イオン質量分析法 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy) により測定した Sr、S、Rb、および Si の深さ方向分布を示す。一次イオン源として、 $6.0 \text{ keV}$  ( $40 \text{ nA}$ ) のエネルギーを有する  $\text{Cs}^+$  のイオンビームを用いた。なお、評価試料には、熱処理を施した  $\text{SrS:Ce,Rb}$  薄膜 EL 素子を用いた。図 4-3-3 を見ると、Rb は  $\text{SrS:Ce}$  薄膜中に取り込まれ、 $\text{ZnS} / \text{SrS:Ce}$  界面付近と  $\text{SrS:Ce} / \text{SiON}$  界面付近に多く存在していることがわかる。これは、それぞれの界面付近に欠陥が多く存在し、その欠陥を補償する形で Rb が取り込まれているのかもしれないが、詳細は明らかではない。また、Rb は界面付近だけでなく、 $\text{ZnS}$  キャップ層や  $\text{SiON}$  絶縁層にまで拡散している。一方、 $\text{SrS:Ce}$  薄膜中の Sr と S は深さ方向に対してほぼ均一である。しかし、Sr や S もまた  $\text{SiON}$  絶縁層内に拡散していることがわかる。<sup>(4-53)</sup>

次に、熱処理を施していない薄膜試料の PL スペクトルを調べた。測定は室温条件下にて行い、励起光源には重水素ランプを用いた。図 4-3-4 に、 $\text{SrS:Ce (Nil)}$  および  $\text{SrS:Ce,M}$  ( $\text{M} = \text{Na, K, or Rb}$ ) 薄膜の PL スペクトルを示す。励起波長は  $\text{SrS}$  母体のバンド間励起のエネルギーに相当する  $266 \text{ nm}$  とした。また、参考として、理想的な  $\text{Ce}^{3+}$  の発光である  $\text{SrS:Ce}$  粉末蛍光体の PL スペクトルを示す。この粉末蛍光体は、 $\text{SrS}$  母体に  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  粉末 ( $\text{Ce}$  濃度 :  $0.2 \text{ mol\%}$ )、 $\text{Rb}_2\text{S}$  粉末 ( $\text{Rb}$  濃度 :  $1.0 \text{ mol\%}$ )、および S 粉末を添加・混合し、 $\text{Ar}$  雰囲気にて  $900^\circ\text{C}$ 、2 時間の焼成を行うことにより作製したものである。なお、いずれのスペクトルもピーク強度の値にて規格化を行っている。図 4-3-4 と図 4-3-1 を比較すると、薄膜試料の PL 発光は、蒸着源ペレットのそれと一致しないことがわかる。 $\text{SrS:Ce (Nil)}$  薄膜の PL スペクトルでは、 $505 \text{ nm}$  に最も大きい発光ピークが観測される。この発光ピーク波長は、粉末蛍光体のそれと比較して  $28 \text{ nm}$  長波長側に位置する。このレッドシフトは、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給による  $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成によるものであると考えられる。しかし、このレッドシフトはアルカリ金属を添加することにより抑制される。発光ピーク波長は添加するアルカリ金属のイオン半径に依存する。特に、大きいイオン半径を有する Rb の添加が最も効果的で、発光ピーク波長は  $477 \text{ nm}$  に位置する。このピーク波長は、粉末蛍光体のそれとほとんど同じである。つまり、Rb を添加することにより、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心

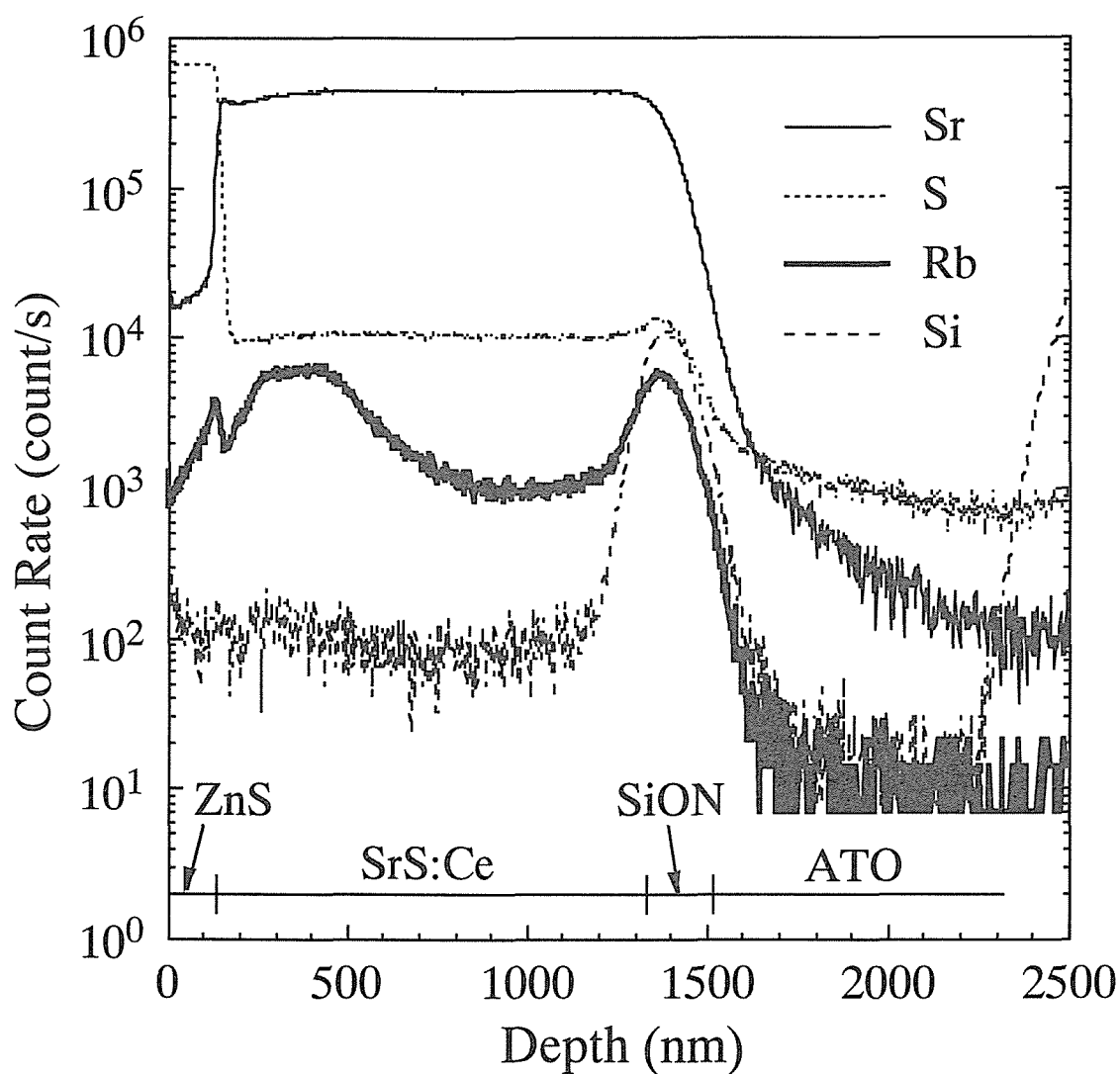


図 4-3-3 熱処理を施した SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における二次イオン質量分析法により測定した Sr, S, Rb, および Si の深さ方向分布. 一次イオン源として, 6.0 keV (40 nA) の  $\text{Cs}^+$  のイオンビームを用いた.

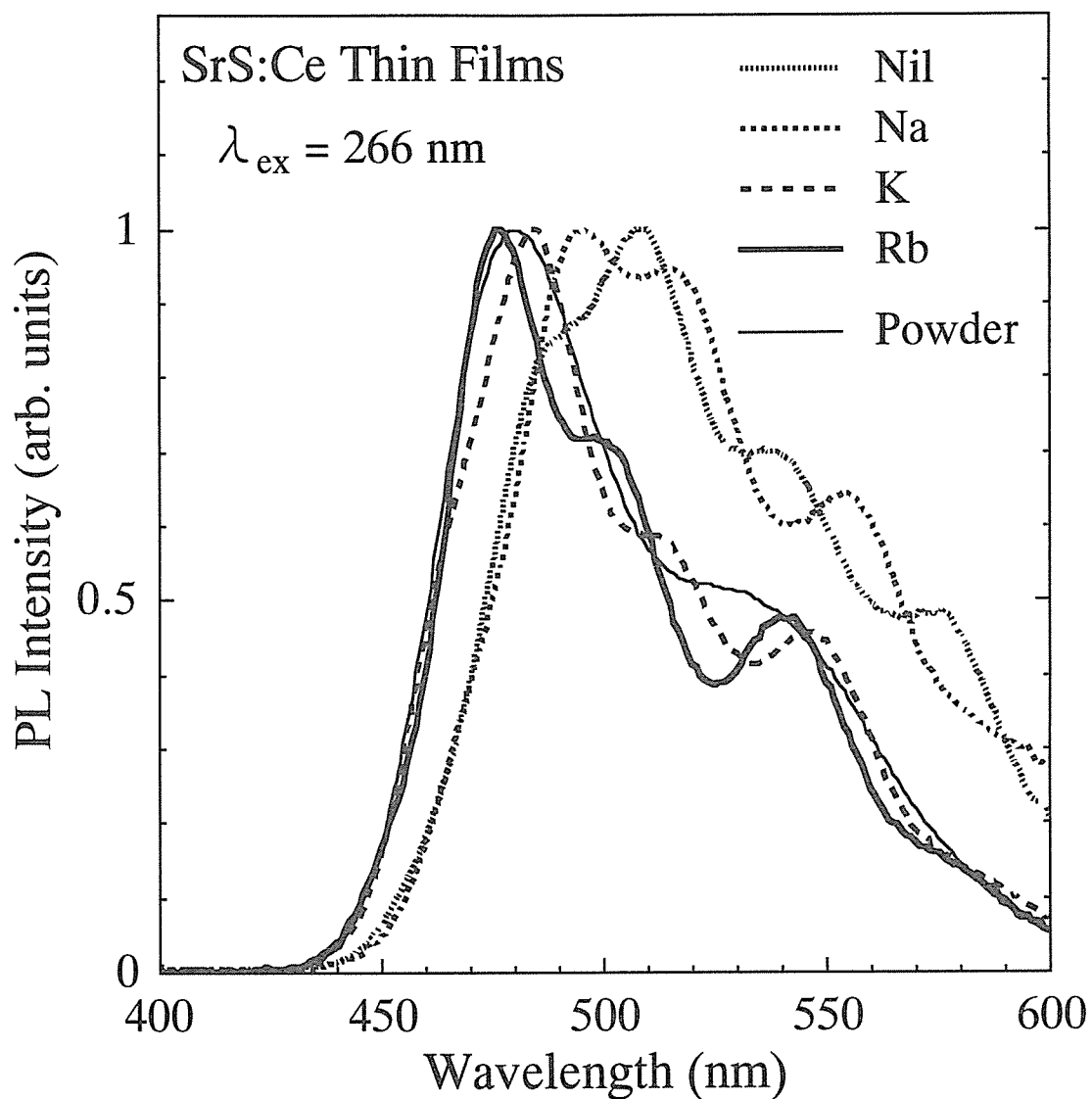


図 4-3-4 熱処理を施していない SrS:Ce (Nil) および SrS:Ce,M (M = Na, K, or Rb) 薄膜の PL スペクトル。参考として、理想的な  $\text{Ce}^{3+}$  の発光を示す SrS:Ce 粉末蛍光体の PL スペクトルを示す。いずれのスペクトルもピーク強度の値において規格化した。励起波長は 266 nm とした。室温条件下において測定を行った。



の生成を抑制し、理想的な青緑色発光を呈する  $\text{Ce}^{3+}\text{-Rb}^+$  複合中心が形成されていることが示唆される。PL 強度 (400~700 nm の波長領域における積分値) に関しては、いずれのアルカリ金属を添加した場合においてもほぼ同じであった。また、 $\text{SrS:Ce (Nil)}$  薄膜の PL 強度は、 $\text{SrS:Ce,M}$  ( $\text{M} = \text{Na, K, or Rb}$ ) 薄膜のそれよりも約 3 倍大きかった。一方、同じ薄膜試料において、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 直接励起に対応する 430 nm の励起による PL スペクトルを測定した。すべての薄膜試料において、約 480 nm をピークとする  $\text{SrS:Ce}$  の理想的な発光が得られた。 $\text{SrS:Ce (Nil)}$  薄膜の PL 強度は、 $\text{SrS:Ce,M}$  ( $\text{M} = \text{Na, K, or Rb}$ ) 薄膜のそれよりも約 2.5 倍大きかった。なお、 $\text{SrS:Ce,M}$  ( $\text{M} = \text{Na, K, or Rb}$ ) 薄膜の PL 強度は、添加するアルカリ金属によらずほぼ同じであった。

#### 4-3-4. EL 素子における諸特性

図 4-3-5 に、 $\text{SrS:Ce}$  透明薄膜 EL 素子における EL スペクトルを示す。(a) は熱処理を施していない試料、(b) は  $650^\circ\text{C}$  で熱処理を行った試料である。比較として、理想的な  $\text{Ce}^{3+}$  の発光を示す  $\text{SrS:Ce}$  粉末蛍光体の PL スペクトルを示す。この粉末蛍光体は、図 4-3-4 の比較試料と同じものである。すべてのスペクトルはピーク強度の値において規格化を行っている。まず、図 4-3-5(a) における熱処理を施していない場合について考察する。EL 素子における EL スペクトルのピーク位置と形状は、図 4-3-4 に示した薄膜試料における PL スペクトルのそれらとほぼ一致している。 $\text{SrS:Ce (Nil)}$  薄膜 EL 素子における EL スペクトルのピーク波長 (501 nm) は、 $\text{SrS:Ce}$  粉末蛍光体における PL スペクトルのそれと比較して 21 nm 長波長側に位置する。このレッドシフトは、アルカリ金属を添加することにより抑制され、 $\text{SrS:Ce,Rb}$  薄膜 EL 素子においては 476 nm にピーク波長が観測される。つまり、Rb を添加することにより、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Rb}^+$  複合中心の生成による理想的な青緑色発光が得られる。 $\text{SrS:Ce,Rb}$  薄膜 EL 素子の CIE 色度座標値は (0.18, 0.34) であった。一方、図 4-3-5(b) より、 $\text{SrS:Ce,Rb}$  薄膜 EL 素子は熱処理を施しても EL スペクトルのピーク位置・形状にほとんど変化が生じない。CIE 色度座標値は (0.19, 0.35) であった。これに対して、Na または K を添加した場合には、熱処理を施すことにより、EL スペクトルはレッドシフトを起こし、 $\text{SrS:Ce (Nil)}$  薄膜 EL 素子の EL スペクトルとほぼ一致する。これは、 $\text{Na}^+$

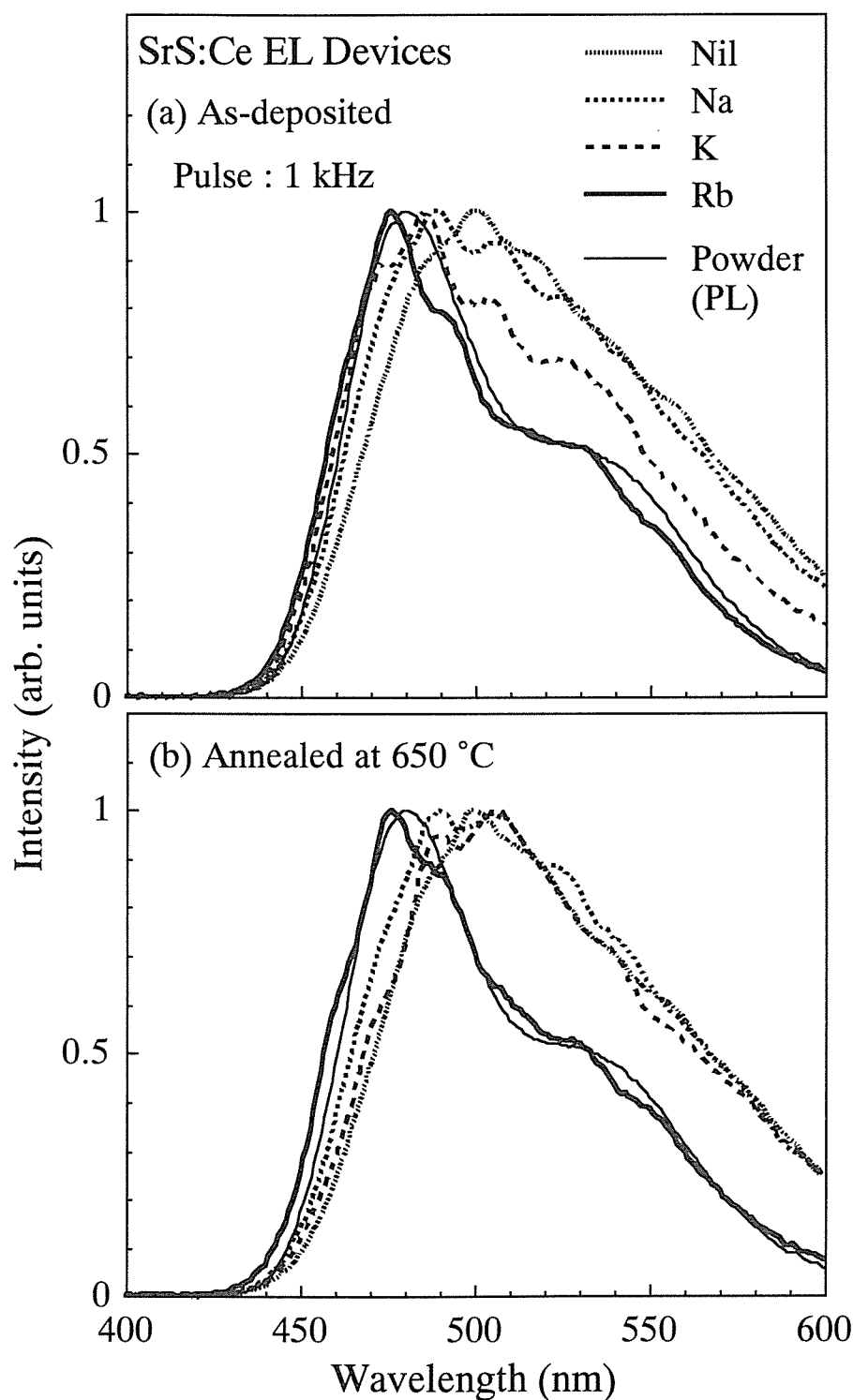


図 4-3-5 SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子における EL スペクトル．(a) は熱処理を行っていない EL 素子，(b) は 650℃ で熱処理を施した EL 素子である．比較として，理想的な  $\text{Ce}^{3+}$  の発光を示す SrS:Ce 粉末蛍光体の PL スペクトル (266 nm 励起) も示す．すべてのスペクトルはピーク強度の値で規格化を行っている．

(1.02 Å) や  $K^+$  (1.38 Å) のイオン半径が、 $Sr^{2+}$  のイオン半径 (1.18 Å) とほぼ同じであるために、熱による拡散が生じ、 $Ce^{3+}-V_{Sr}$  複合中心が生成されるに至ったことが原因であると考えられる。一方、Rb の場合には、そのイオン半径 (1.52 Å) が  $Sr^{2+}$  のそれよりも大きいために、熱による拡散が起きにくく、安定に  $Ce^{3+}-Rb^+$  複合中心を形成していると推測される。

図 4-3-6 に熱処理を施していない EL 素子における輝度－印加電圧 (L-V) および移動電荷量－印加電圧 ( $\Delta Q$ -V) 特性の測定結果を示す。評価は、EL 素子に 1 kHz のパルス波電圧を印加して行った。評価に用いた EL 素子は、透明 EL 素子であるので、背面に Al 電極を用いた従来の EL 素子と比較すると、<sup>(4-5, 10, 13, 24, 30, 31)</sup> 輝度は約半分になると思われる。SrS:Ce (Nil) と SrS:Ce,Na 薄膜 EL 素子における L-V および  $\Delta Q$ -V 特性は、しきい電圧 ( $V_{th}$ ) 直後の急激な立ち上がりの後に輝度飽和が生じる。これは発光層内の空間電荷の形成に起因すると考えられる。これに対して、K または Rb を添加した場合には、 $V_{th}$  より高電圧側において L および  $\Delta Q$  は印加電圧の増加に伴いなだらかに増加する。SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における  $V_{th}$  よりも 40 V 高い電圧を印加した場合の輝度 ( $L_{40}$ ) は 190 cd/m<sup>2</sup> であった。これは、SrS:Ce (Nil) 薄膜 EL 素子の約 80 % の輝度であった。これに対して、Rb 添加の素子における移動電荷量は、アルカリ金属無添加の素子のそれと比較して、約 60 % であった。このことから、 $V_{th}$  よりも 40 V 高い電圧を印加した場合の発光効率 ( $\eta_{40}$ ) に関しては、SrS:Ce (Nil) 薄膜 EL 素子 (0.051 lm/W) よりも SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子 (0.061 lm/W) の方が高かった。SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子の  $L_{40}$  と  $\eta_{40}$  は、熱処理を施すことにより向上し、それぞれ 220 cd/m<sup>2</sup> と 0.064 lm/W が得られた。これは、熱処理による発光層の結晶性の改善が原因であると考えられる。一方、Rb 添加の素子の移動電荷量に関しては、熱処理を施すことによる増加は観測されなかった。しかし、SrS:Ce,K 薄膜 EL 素子の移動電荷量は増加し、SrS:Ce や SrS:Ce,Na 薄膜 EL 素子のそれとほぼ同じになった。表 4-3-2 に、(a) 熱処理を施した EL 素子と (b) 650°C の熱処理を施した EL 素子における  $L_{40}$ 、 $\eta_{40}$  および CIE 色度座標値をまとめる。また、同表には、2 種類のブルーフィルター (500 と 510 nm の干渉フィルター) を用いた場合の  $L_{40}$  と CIE 色度座標値も示す。表 4-3-2(a), (b) を見ると、Rb を添加した SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子にブルーフィルター (500 nm) を組み合わせることにより、CRT (Cathode Ray Tube) 用の青色蛍光体 ZnS:Ag [CIE(0.15, 0.06)] に匹

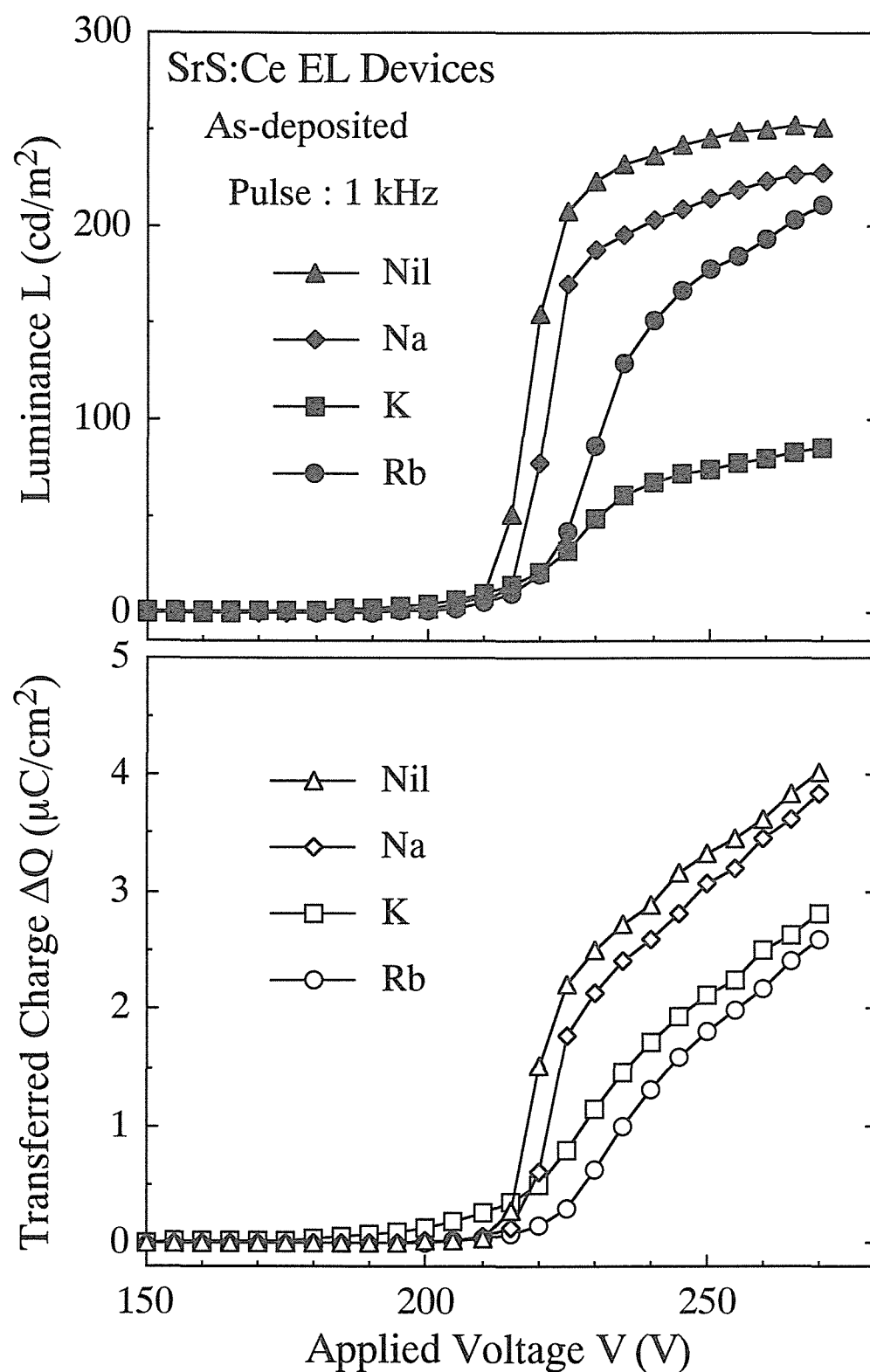


図 4-3-6 熱処理を施していない SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子の輝度－印加電圧 (L-V) と移動電荷量－印加電圧 ( $\Delta Q$ -V) 特性. 1 kHz のパルス波電圧により測定を行った.

表 4-3-2 (a) 熱処理を施していない, (b) 650°C で熱処理を施した SrS:Ce 透明 EL 素子における  $L_{40}$ ,  $\eta_{40}$ , および CIE 色度座標値. また, 2 種類のブルーフィルター (500 と 510 nm の干渉フィルター) を用いた場合の  $L_{40}$  と CIE 色度座標値も示す. 1 kHz のパルス波電圧により駆動した場合である.

(a) As-deposited										
	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{40}$ (lm/W)	Color coordinate		Blue filter (500 nm)			Blue filter (510 nm)		
			x	y	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	Color coordinate x	Color coordinate y	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	Color coordinate x	Color coordinate y
SrS:Ce (Nil)	235	0.051	0.26	0.47	17	0.13	0.12	34	0.12	0.21
SrS:Ce,Na	220	0.049	0.25	0.45	18	0.13	0.11	34	0.12	0.18
SrS:Ce,K	60	0.022	0.22	0.40	6	0.13	0.10	11	0.12	0.16
SrS:Ce,Rb	190	0.061	0.18	0.34	22	0.14	0.08	37	0.13	0.12

(b) Annealed at 650 °C										
	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{40}$ (lm/W)	Color coordinate		Blue filter (500 nm)			Blue filter (510 nm)		
			x	y	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	Color coordinate x	Color coordinate y	$L_{40}$ (cd/m <sup>2</sup> )	Color coordinate x	Color coordinate y
SrS:Ce (Nil)	580	0.137	0.26	0.50	34	0.13	0.12	78	0.11	0.22
SrS:Ce,Na	520	0.119	0.25	0.47	36	0.13	0.11	71	0.12	0.19
SrS:Ce,K	535	0.130	0.25	0.49	33	0.13	0.12	72	0.12	0.21
SrS:Ce,Rb	220	0.064	0.19	0.35	26	0.14	0.09	46	0.13	0.14

敵する青色発光が得られる。

#### 4-3-5. 電気的特性

$\text{Ce}^{3+}$  発光中心に対するアルカリ金属の添加効果を電気的な特性により検討を行う。EL 素子に 100 Hz の台形波パルス電圧を印加することにより、電流時間応答特性  $i(t)$  を測定した。なお、 $i(t)$  特性は EL 素子に  $2.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の移動電荷量が生じている場合である。図 4-3-7 に (a) 熱処理を施していない素子と (b)  $650^\circ\text{C}$  の熱処理を施した素子における  $i(t)$  特性を示す。図中の太い実線は 1st ITO 透明電極を正に、太い点線は 2nd ITO 透明電極を正に印加した場合である。また、破線は、印加した台形波パルス電圧である。図 4-3-7(a) より、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  (Nil) 薄膜 EL 素子における  $i(t)$  特性は、電圧極性によらず、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層内の空間電荷の形成によるスパイク電流が観測される。<sup>(4-45, 46)</sup> このスパイク電流の起源は、Sr 欠陥に近接した  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心、すなわち  $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_{\text{Sr}}$  複合中心の 5d 励起準位から SrS 伝導帯への電荷放出であると報告されている。<sup>(4-46)</sup> スパイク電流は、Na を添加しても変化しないが、K または Rb を添加することにより減少する。このスパイク電流の減少が、図 4-3-6 における移動電荷量の減少として観測されている。この結果より、K または Rb の添加により、 $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成が抑制されているものと推察される。一方、熱処理を施した場合を見ると、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  (Nil) 薄膜 EL 素子の場合では、1 st ITO 電極を正に印加した場合には、スパイク電流の減少が観測されるが、電圧の極性に対する  $i(t)$  特性の対称性が失われる。これは、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層内の  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の均一性の欠如と、 $\text{SrS}:\text{Ce} / \text{SiON}$  界面と  $\text{SrS}:\text{Ce} / \text{ZnS}$  界面の界面状態が異なっていることが原因であると考えられる。Na を添加した場合は、熱処理を施すことによる  $i(t)$  特性の変化は見られない。また、K を添加した場合には、熱処理を施すことにより、スパイク電流が現れる。つまり、熱処理による K の拡散により、 $\text{Ce}^{3+}-\text{K}^+$  複合中心が減少し、逆に  $\text{Ce}^{3+}-\text{V}_{\text{Sr}}$  複合中心が生成されたものと推察される。これは、図 4-3-5 における EL スペクトルのレッドシフトと非常に良く対応する。これに対して、 $\text{SrS}:\text{Ce}, \text{Rb}$  薄膜 EL 素子の場合には、熱処理を施すことによりスパイク電流はわずかに増加する程度である。すなわち、 $\text{Ce}^{3+}-\text{Rb}^+$  複合中心は熱的に安定であると言える。

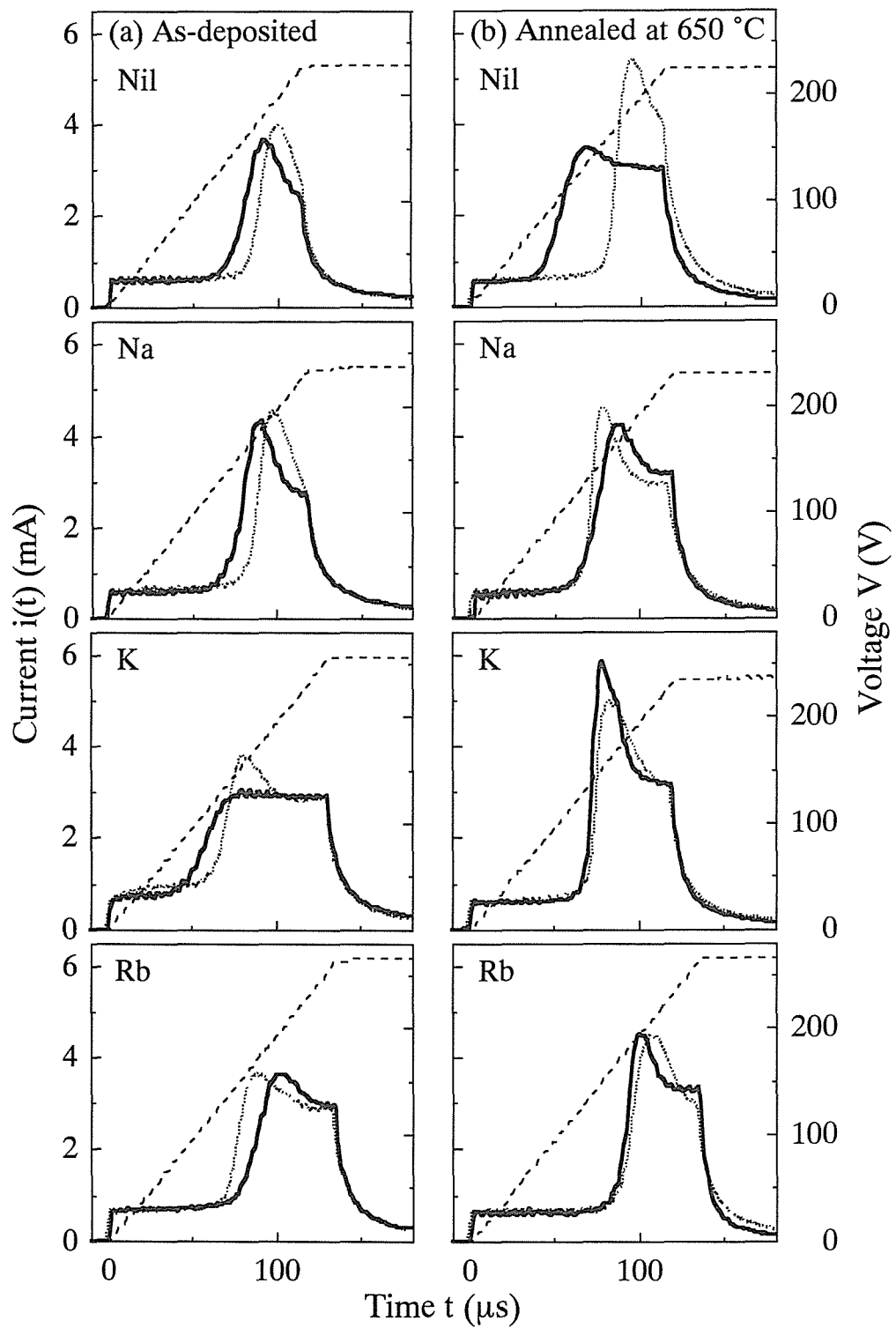


図 4-3-7 (a) 熱処理を施していない素子と (b) 650℃ の熱処理を施した素子における電流時間応答特性  $i(t)$ ．100 Hz の台形波パルス電圧 (破線) を印加して測定した．図中の太い実線は 1st ITO 透明電極を正に，太い点線は 2nd ITO 透明電極を正に印加した場合である．

#### 4-3-6. エージング特性

650°C で熱処理を施した SrS:Ce (Nil) および SrS:Ce,Rb 透明薄膜 EL 素子のエージングについて検討を行う。素子のエージングは、素子のしきい電圧より 40 V 高いパルス波電圧 (1 kHz) を印加して行った。なお、EL 素子のパシベーションを行わずに大気中にてエージングを行った。

CIE 色度座標値に関しては、いずれの素子においても 512 時間のエージングを行った場合においても変化は見られなかった。SrS:Ce および SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における CIE 色度座標値はそれぞれ (0.26, 0.50) と (0.19, 0.35) であった。

図 4-3-8 に (a) SrS:Ce (Nil) と (b) SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における各エージング時間後の輝度－印加電圧 (L-V) と移動電荷量－印加電圧 ( $\Delta Q$ -V) 特性を示す。初期 (0.1 h) と 16、256 および 512 時間のエージング後の場合である。図 4-3-8(a) の SrS:Ce (Nil) 薄膜 EL 素子の場合を見ると、L-V および  $\Delta Q$ -V 特性は、エージング時間の増加に伴い、高電圧側にシフトする。また、エージングによる輝度の飽和は、移動電荷量の減少よりも顕著になる。512 時間のエージング後における輝度 (290 V の電圧を印加した場合) は、初期輝度と比較して約 35% にまで減少するのに対し、移動電荷量 (290 V の電圧を印加した場合) は約 80% を維持する。これは、SrS:Ce (Nil) 発光層が劣化したことによる輝度の低下であると考えられる。一方、SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子の場合 [図 4-3-8(b)] には、L-V 特性および  $\Delta Q$ -V 特性においてソフトニングが観測される。このソフトニングは、発光層／絶縁層界面の劣化が原因であると考えられる。界面の劣化は、図 4-3-3 に示したように、Rb が発光層／絶縁層の界面付近に多く存在していること、および Rb が絶縁層内にまで拡散していることが原因であると推測される。しかし、L-V および  $\Delta Q$ -V 特性のソフトニングは、64 時間以上のエージングによりほとんど起こらなくなる。特に、 $\Delta Q$ -V 特性は、64 時間以上のエージングでは、 $\Delta Q$  は V に対してほぼ直線的に増加する傾向を示し、かつ安定になる。512 時間のエージング後の移動電荷量 (290 V の電圧を印加した場合) は、初期のものと比較して約 95% を保つ。

図 4-3-9 に熱処理を施した SrS:Ce (Nil) と SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における輝度  $L(t)/L_0$ 、発光効率  $\eta(t)/\eta_0$  およびしきい電圧  $V_{th}$  のエージング時間依存性を示す。 $L(t)/L_0$  と  $\eta(t)/\eta_0$



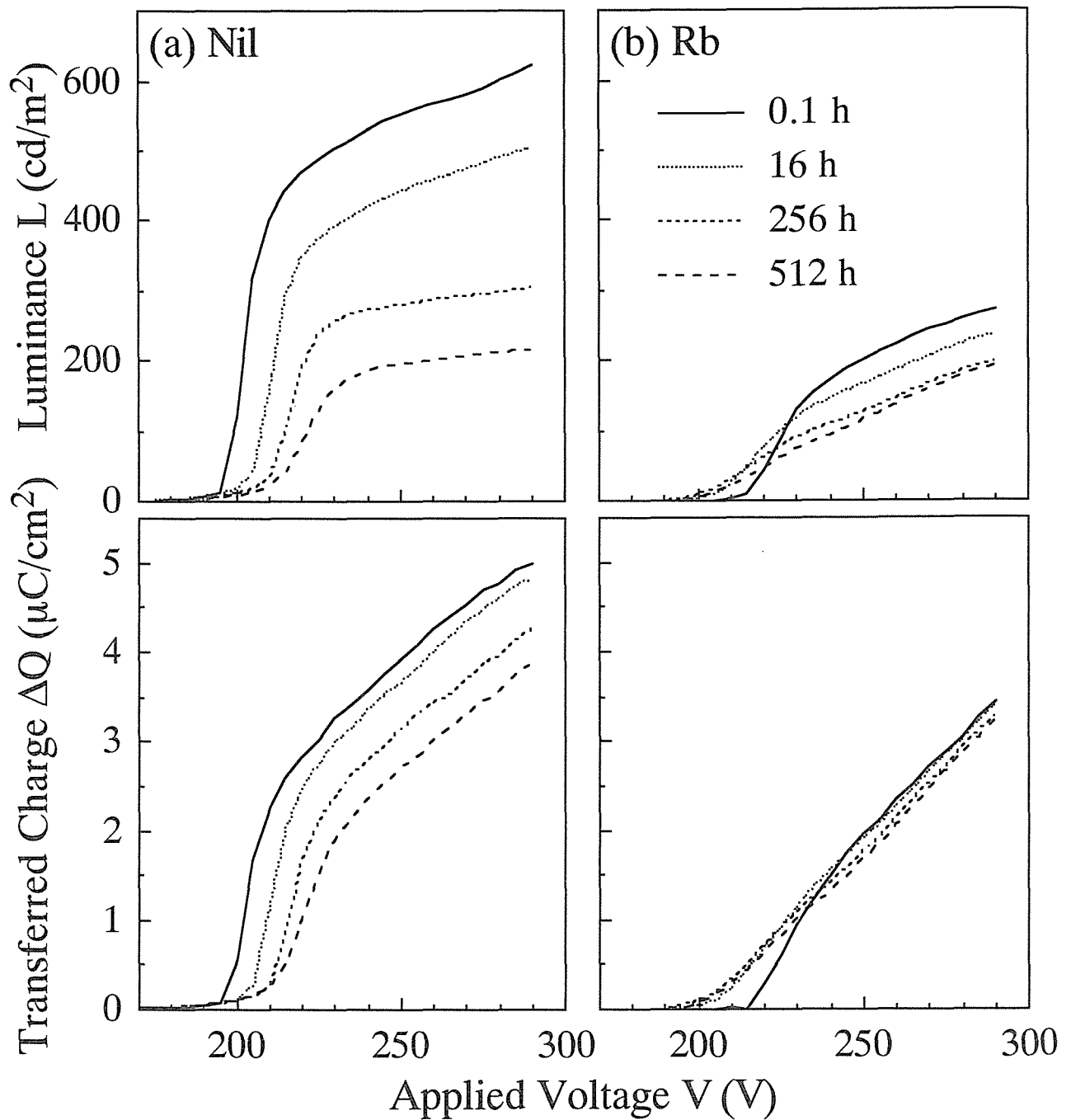


図 4-3-8 (a) SrS:Ce (Nil) と (b) SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における各エージング時間後の輝度-印加電圧 ( $L$ - $V$ ) と移動電荷量-印加電圧 ( $\Delta Q$ - $V$ ) 特性. 初期 (0.1 h) と 16, 256 および 512 時間のエージング後の場合である. 素子に 1 kHz のパルス波電圧を印加した場合である.

$\eta_0$  の各プロットは、各エージング時間において、290 V の電圧を印加した場合における輝度  $L$  ならびに発光効率  $\eta$  を、エージング初期 (0.1 h) の輝度  $L_0$  または発光効率  $\eta_0$  で除した値である。SrS:Ce (Nil) 薄膜 EL 素子の  $L_0$  と  $\eta_0$  は、それぞれ  $620 \text{ cd/m}^2$  と  $0.098 \text{ lm/W}$  であった。また、SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子はそれぞれ  $270 \text{ cd/m}^2$  と  $0.058 \text{ lm/W}$  であった。SrS:Ce (Nil) 薄膜 EL 素子における  $L/L_0$  および  $\eta/\eta_0$  は、4 時間のエージング以降において減少が顕著になり、512 時間のエージング後には、初期の値と比較して 30~40 % にまで減少する。これに対して、Rb を添加した素子においては、512 時間のエージング後においても 70~80 % を維持する。512 時間のエージング後の両方の素子における輝度 (約  $200 \text{ cd/m}^2$ ) と発光効率 (約  $0.045 \text{ lm/W}$ ) は、ほぼ同じ値になった。一方、SrS:Ce (Nil) 薄膜 EL 素子のしきい電圧は、エージング時間の増加に伴い高くなる。特に、4 時間以上のエージングにおいて顕著になる。輝度と移動電荷量の減少は、このしきい電圧の増加とよく対応している。また、SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子の場合には、128 時間のエージングまでしきい電圧は徐々に低くなる。これは、 $\Delta Q$ -V 特性のソフトニングによるものである。しかし、128 時間以降では、逆にしきい電圧は高くなる傾向にある。

各エージング時間後の EL 素子に 100 Hz の台形波パルス電圧を印加した場合の電流時間応答特性  $i(t)$  を測定した。なお、EL 素子に  $2.5 \mu\text{C/cm}^2$  の移動電荷量が生じている場合における  $i(t)$  特性である。図 4-3-10 に (a) SrS:Ce (Nil) と (b) SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における各エージング時間に対する  $i(t)$  特性を示す。これは、1st ITO 透明電極を正に印加した場合である。SrS:Ce (Nil) 薄膜 EL 素子の  $i(t)$  を見ると、96 時間のエージングまではターンオン電圧は一致したが、それ以上のエージングを行うことにより、ターンオン電圧は増加する。これは、発光層／絶縁層界面の劣化を示唆するものである。これに対して、SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子では、16 時間以上のエージングにおいて、ターンオン電圧を含めて  $i(t)$  特性がほぼ安定する。つまり、Rb を添加することによる素子の長寿命化は、エージングに対する  $i(t)$  特性の安定化および電圧極性に対する  $i(t)$  特性の対称性 [図 4-3-7(b)] と、<sup>(4-58)</sup> 発光層の劣化の抑制により可能になったと結論できる。

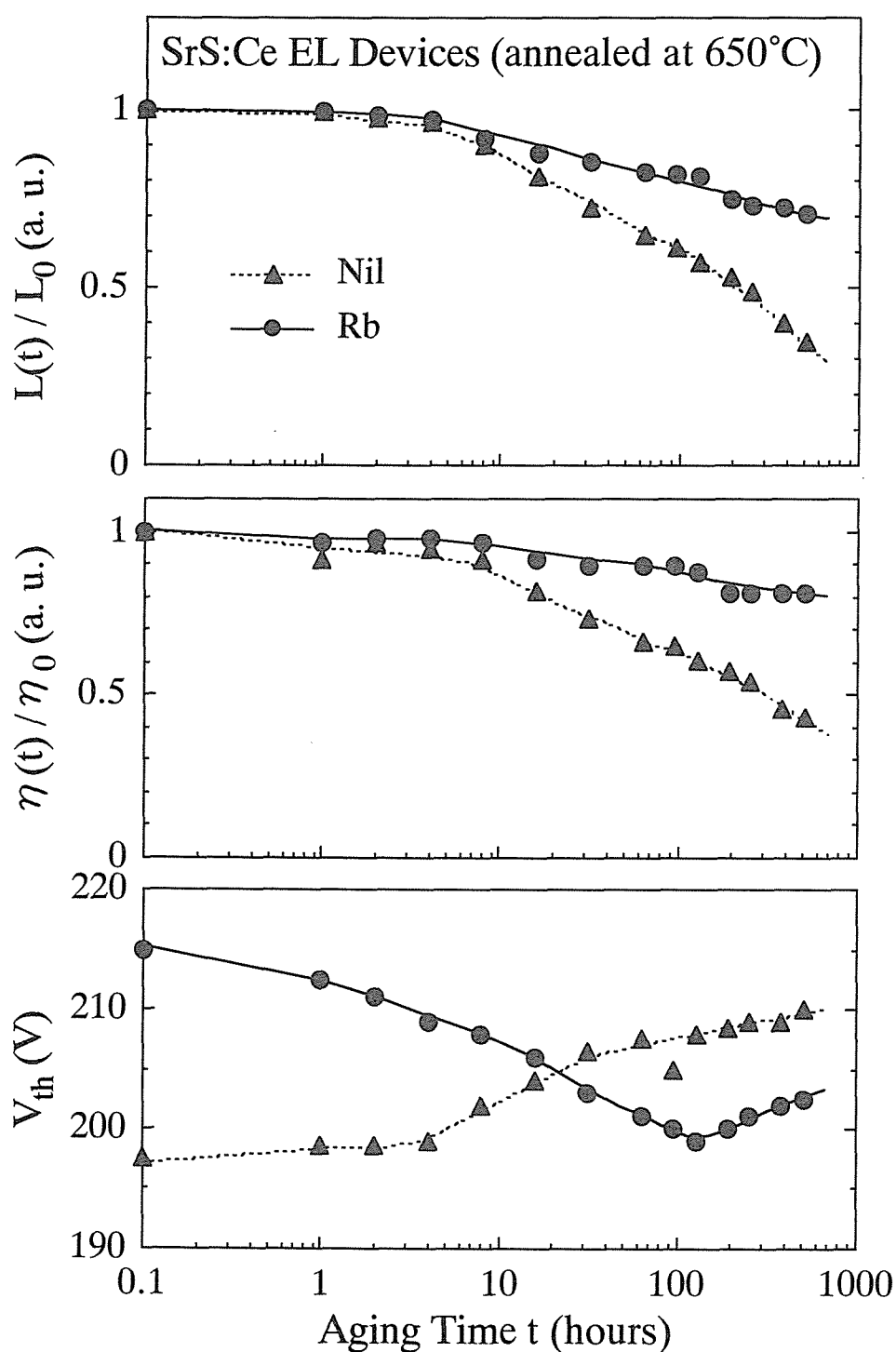


図 4-3-9 SrS:Ce (Nil) と SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における輝度  $L(t)/L_0$ , 発光効率  $\eta(t)/\eta_0$  およびしきい電圧  $V_{th}$  のエージング時間依存性.  $L(t)/L_0$  と  $\eta(t)/\eta_0$  の各プロットは, 各エージング時間において, 290 V の電圧を印加した場合における輝度  $L$  ならびに発光効率  $\eta$  を, エージング初期 (0.1 h) の輝度  $L_0$  または発光効率  $\eta_0$  で除した値である.

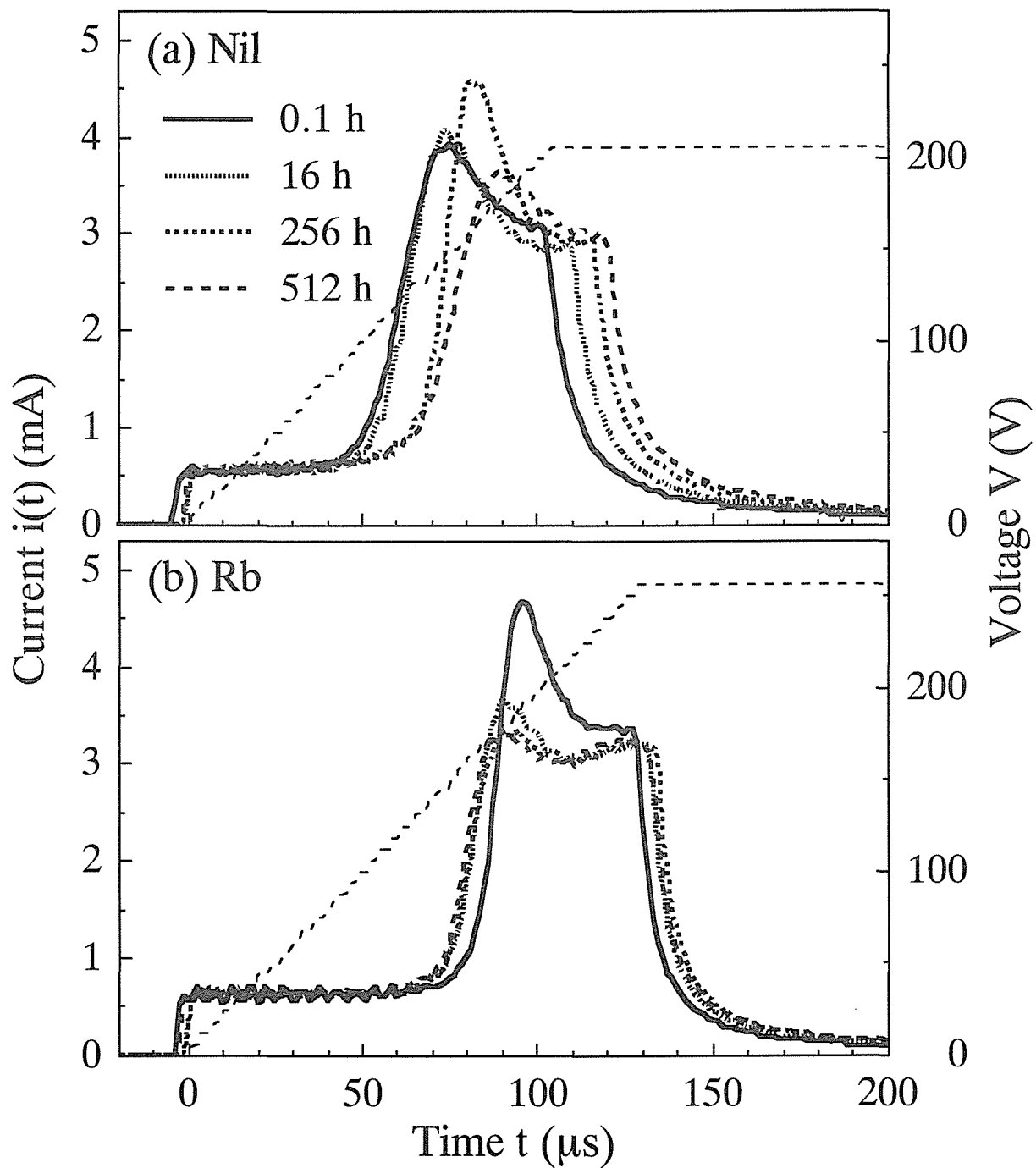


図 4-3-10 (a) SrS:Ce (Nil) と (b) SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子における各エージング時間後の電流時間応答特性  $i(t)$ 。EL 素子に 100 Hz の台形波パルス電圧 (細い破線) を印加して測定を行った。1st ITO 透明電極を正に印加した場合である。

#### 4-3-7. まとめ

この節では、イオン半径の異なるアルカリ金属を添加した SrS:Ce 透明薄膜 EL 素子を作製し、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の安定化による青色の色純度の改善を試みた。アルカリ金属無添加の SrS:Ce 薄膜 EL 素子では、ピーク波長が 500 nm に位置するブロードな EL スペクトルが得られたが、アルカリ金属 ( $\text{M}^+$ ) を添加することにより、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成を抑制し、かつ  $\text{Ce}^{3+}\text{-M}^+$  複合中心の生成に伴う EL スペクトルの短波長側へのシフトが生じた。特に、大きいイオン半径を有する Rb を添加した SrS:Ce,Rb 薄膜 EL 素子では、ピーク波長が 476 nm に位置する理想的な  $\text{Ce}^{3+}$  の青緑色発光が得られた。CIE 色度座標値は (0.18, 0.34) であった。また、650°C の熱処理を施した場合には、SrS:Ce,Na と SrS:Ce,K 薄膜 EL 素子では、Na または K が拡散し、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成に伴うレッドシフトが生じて、結果として、アルカリ金属無添加の場合とほぼ同じような緑白色発光を呈した。これに対し、Rb を添加した場合には、熱処理による発光色の変化はほとんど見られなかった [CIE 色度座標値は (0.19, 0.35)]。つまり、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Rb}^+$  複合中心は熱的に安定であることがわかった。SrS:Ce,Rb 透明薄膜 EL 素子において、しきい電圧より 40 V 高い電圧 (1 kHz のパルス波) を印加した場合に、190 cd/m<sup>2</sup> の輝度 ( $L_{40}$ ) と 0.061 lm/W の発光効率 ( $\eta_{40}$ ) が得られた。また、650°C で熱処理を施すことにより、輝度 (220 cd/m<sup>2</sup>) と発光効率 (0.064 lm/W) はともに向上した。さらに、Rb の添加は、発光層の劣化を抑制し、かつ EL 動作を安定にすることから、EL 素子の長寿命化においても非常に有効であることがわかった。

## 4-4. BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子

### 4-4-1. Hybrid EL 構造

Hybrid EL とは、セラミック基板上に、厚膜高誘電体層と薄膜発光層を堆積させた反転構造型 EL 素子のことである。この素子構造は、従来のガラス基板を用いた EL 素子 (図 4-2-1) では実現できなかった高温プロセス (高基板温度や高温熱処理など) を可能とし、発光層の結晶性の改善ならびに EL 特性の向上が期待できる。また、2-1 節において述べたように、厚膜高誘電体層を用いることにより、発光開始電圧 (しきい電圧:  $V_{th}$ ) の低減、移動電荷量および輝度の増加が期待できる。

カナダの iFire Technology は、この特長を活かし、1994 年に高性能な無機 EL ディスプレイパネルの開発に成功し、<sup>(4-59, 60)</sup> 1999 年の IDW '99 (The 6th International Display Workshops) において 8.5 インチサイズのフルカラーパネルのデモンストレーションを行った。<sup>(4-3)</sup> このパネルのフルカラー表示方式は、ZnS:Mn と SrS:Ce を積層した白色発光 EL とカラーフィルターの組み合わせにより表示するのではなく、<sup>(4-54, 55)</sup> 赤と緑色は ZnMgS:Mn、青色は SrS:Ce とカラーフィルターを組み合わせたパターン方式が用いられている。<sup>(4-3)</sup> さらに、2000 年の EL '00 (The 10th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence) において、SrS:Ce 発光層と ZnMgS:Mn 発光層の膜厚を制御することにより、さらに高性能なパネルの作製に成功している。<sup>(4-40)</sup>

### 4-4-2. BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子の作製

BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子構造を図 4-4-1 に示す。BaTiO<sub>3</sub> セラミック基板上に、Pd 電極、50  $\mu$ m 厚の BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体第一絶縁層 (比誘電率  $\epsilon_r = 1400$ )、1.2  $\mu$ m 厚の SrS:Ce 薄膜発光層、200 nm 厚の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜第二絶縁層 ( $\epsilon_r = 8$ )、および ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極を順に作製した。BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層は、スクリーンプリント法により基板上に塗布した後約 1000°C で焼成し、さらに表面

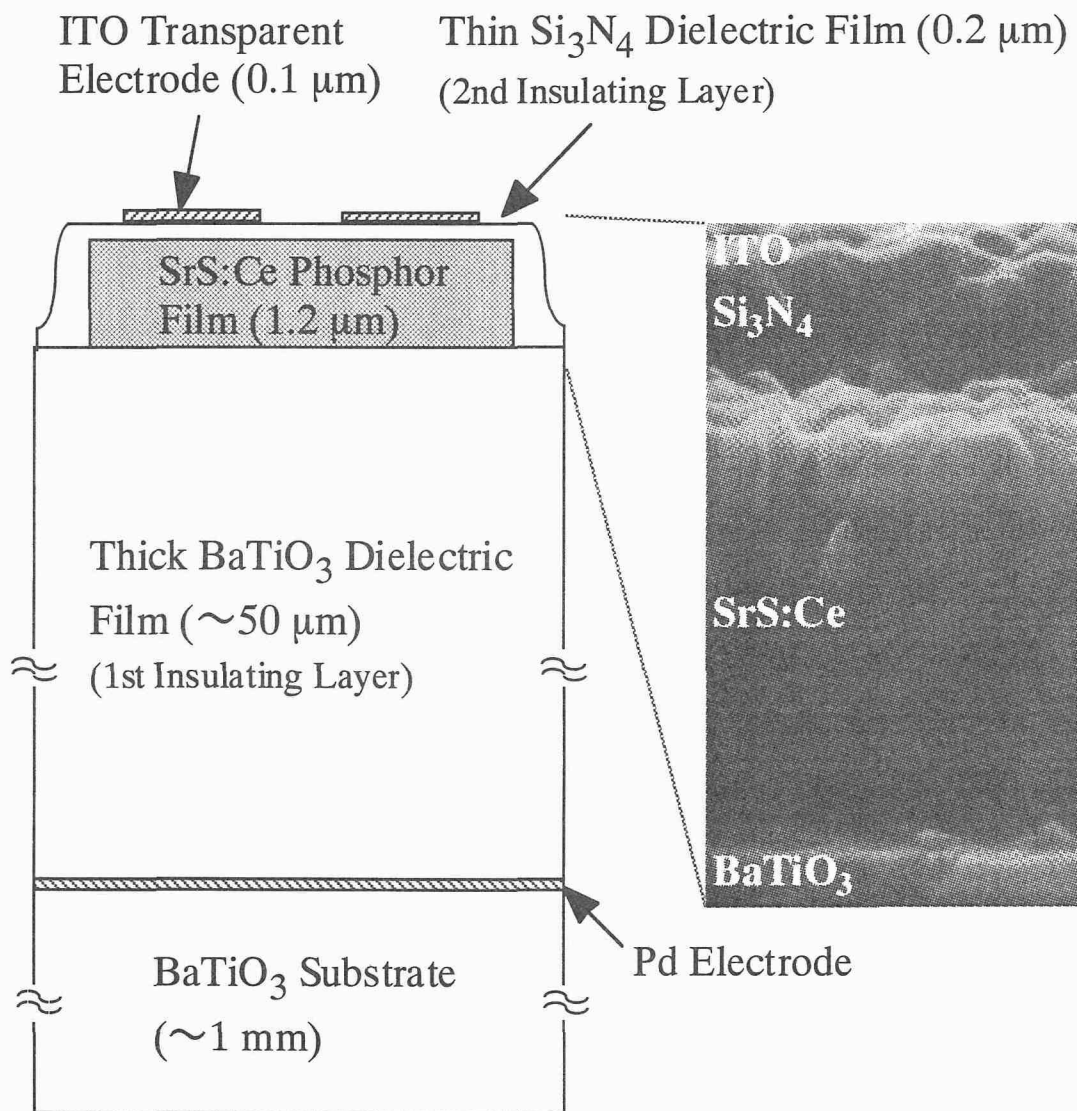


図 4-4-1  $\text{BaTiO}_3$  高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子構造．挿入図は， $\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体層，SrS:Ce 薄膜発光層， $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜絶縁層，および ITO 透明電極の断面 SEM 像である．

研磨を施した。なお、Pd 電極ならびに BaTiO<sub>3</sub> 高誘電体層の作製は、TDK 株式会社において行われた。BaTiO<sub>3</sub> セラミック基板上に、Pd 電極、BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体層および ITO 透明電極を積層することにより得られた素子に 100 Hz の台形波パルス電圧を印加することにより BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体層の電気的特性を評価した。その結果、BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体層の最大蓄積電荷量は 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  以上で、また強誘電体に特有な自発分極による電荷量は最大蓄積電荷量の 5% 程度であることがわかった。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜絶縁層は、Si (poly-Si ターゲット：フルウチ化学、直径 80 mm、厚さ 5 mm、Purity 5N) と窒素ガスの反応性スパッタ法により作製した。ITO 透明電極は、ITO 焼結ターゲット (フルウチ化学、SnO<sub>2</sub> = 10 wt%、直径 80 mm、厚さ 5 mm、Purity 4N) を用いて、スパッタ法により作製した。SrS:Ce 薄膜発光層は電子線蒸着法により作製した。図 4-4-2 に電子線蒸着装置の概略図を示す。蒸着源ペレットは、Ce 濃度が 0.2 mol% の SrS:Ce 高密度焼結ペレットを用いた。なお、焼結ペレットの成分組成と PL (Photoluminescence) 特性は、それぞれ表 4-2-1 と図 4-2-4 に示した通りである。成膜速度は約 300 nm/min. とした。また、成膜時に H<sub>2</sub>S セルより 5 sccm の H<sub>2</sub>S ガスを供給した。基板温度は 430~570°C の範囲内で変化させた。図 4-4-1 に基板温度を 500°C とした場合 (900°C で熱分解した H<sub>2</sub>S ガスを供給) の SrS:Ce Hybrid EL 素子の断面 SEM (Scanning Electron Microscope) 像を示す。SrS:Ce 薄膜は柱状の多結晶体により構成され、成長初期の Dead Layer はほとんど観察されなかった。

図 4-4-3 に H<sub>2</sub>S セル構造の概略図を示す。H<sub>2</sub>S セルは、熱の閉じ込め効果を向上させるために、Ta wire によるヒーターの外側に 5 枚のリフレクタ板を有する構造とした。このセル構造を用いることにより、1100°C 程度までセル内温度を上昇させることが可能になる。有効長は約 30 cm である。また、H<sub>2</sub>S セルの出口に熱分解した H または H<sub>2</sub> を吸収するために、H の吸蔵能力の高い Ta 片 (Ta filter) を設置した。H<sub>2</sub>S ガスを熱分解することにより生成される分子および原子を四重極質量分析計 (QMS : Quadrupole Mass Spectrometer) により測定した。図 4-4-4 に、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S および S<sub>2</sub> (質量数はそれぞれ 2、34 および 64 である) に対応するイオン電流値の H<sub>2</sub>S セル内温度依存性を示す。H<sub>2</sub>S ガスの供給量は 1 sccm とした。図 4-4-4 より、セル内温度が約 600°C において、H<sub>2</sub>S ガスの熱分解が始まる。また、セル内温度を 800°C 以上にすることにより H<sub>2</sub>S の熱分解が促進され、1100°C におい



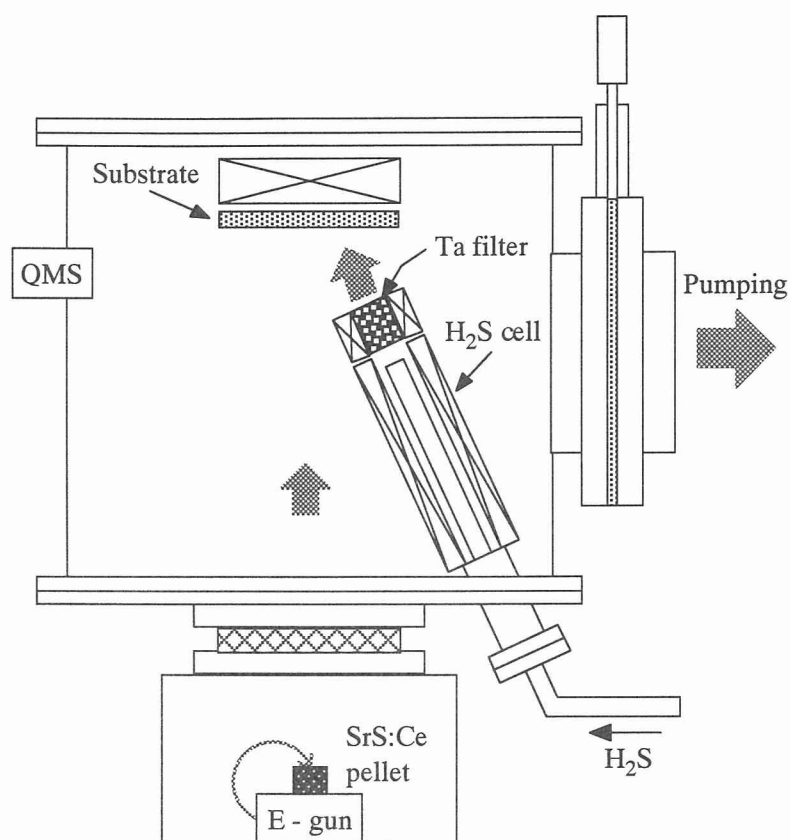


図 4-4-2 電子線蒸着装置の概略図

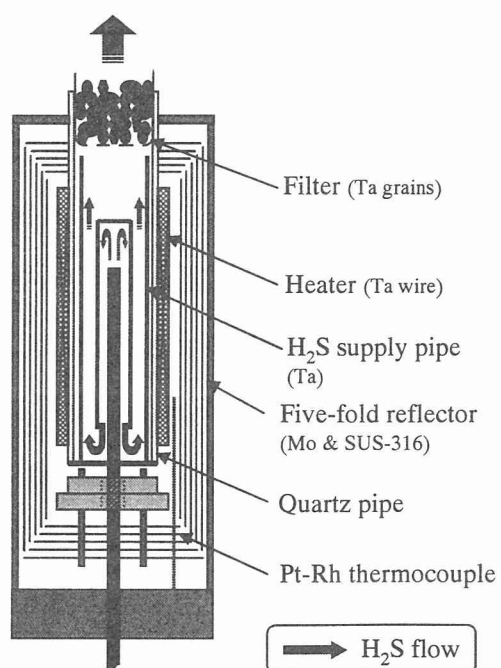


図 4-4-3 H<sub>2</sub>S セルの構造

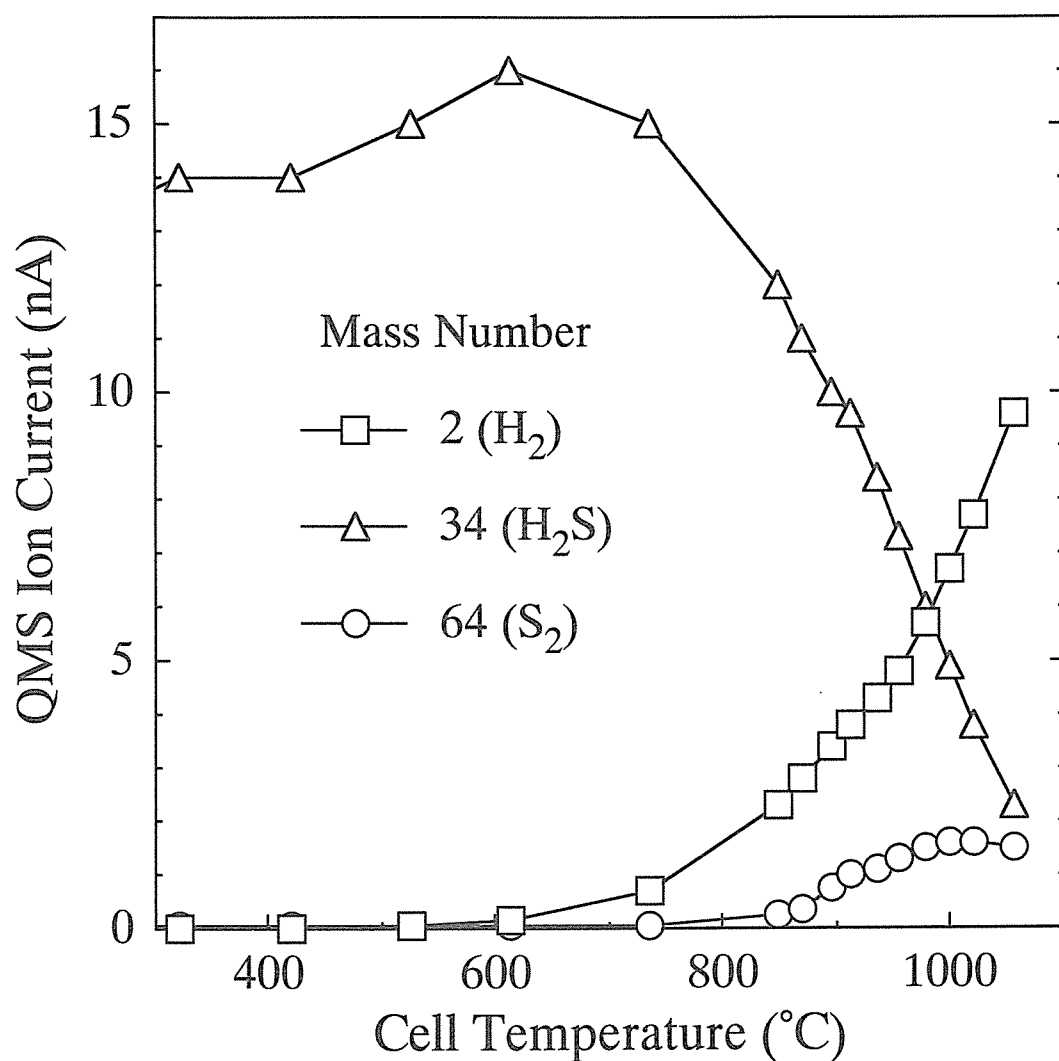


図 4-4-4  $\text{H}_2$  (質量数 2),  $\text{H}_2\text{S}$  (34) および  $\text{S}_2$  (64) に対応するイオン電流の  $\text{H}_2\text{S}$  セル温度依存性. 四重極質量分析計 (QMS) により測定した. 1 sccm の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合である.

てほぼ完全に分解される。 $\text{H}_2$  に起因するイオン電流の増加は、 $\text{H}_2\text{S}$  に起因するイオン電流の減少にほぼ対応している。しかし、 $\text{S}_2$  に起因するイオン電流は飽和する。これは、図 4-4-2 に示したように、QMS 計が  $\text{H}_2\text{S}$  セルの出口から少し離れたところに設置されているために、 $\text{S}_2$  が真空槽内の内壁に付着したり、または QMS 計に検出されることなく排気されたりしていることが原因であると考えられる。本実験では、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜発光層の成膜時における  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの熱分解温度 ( $\text{H}_2\text{S}$  セル内温度) を  $900^\circ\text{C}$  として行った。これは、多量の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスと高温に熱せられた Ta ヒーターが反応してヒーター線が劣化するのを抑制するためである。以下に本実験における  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜発光層の成膜条件をまとめる。なお、成膜後の熱処理は行っていない。

#### <成膜条件>

成膜方法：電子線蒸着法

基板：セラミック基板

蒸着源： $\text{SrS}:\text{Ce}$  高密度焼結ペレット (Ce 仕込量：0.2 mol%)

基板温度： $430\sim 570^\circ\text{C}$

硫黄供給： $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給

$\text{H}_2\text{S}$  ガス供給量：5 sccm

$\text{H}_2\text{S}$  セル内温度 (熱分解温度)： $900^\circ\text{C}$

エミッション電流  $I_e$ ：350 mA

成膜時間：4 min.

成膜速度：約 300 nm/min.

### 4-4-3. $\text{SrS}:\text{Ce}$ 発光層の結晶性

図 4-4-5 に熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した (基板温度は  $570^\circ\text{C}$ )  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜における X 線回折 (XRD：X-ray Diffraction) パターンを示す。XRD 測定は、図 4-4-1 に示した Hybrid EL 素子に  $\text{CuK}_\alpha$  線を照射することにより行った。すべての試料の XRD パターンにおいて、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  に起因するピーク、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層または  $\text{BaTiO}_3$  基板に起因するピーク (図中

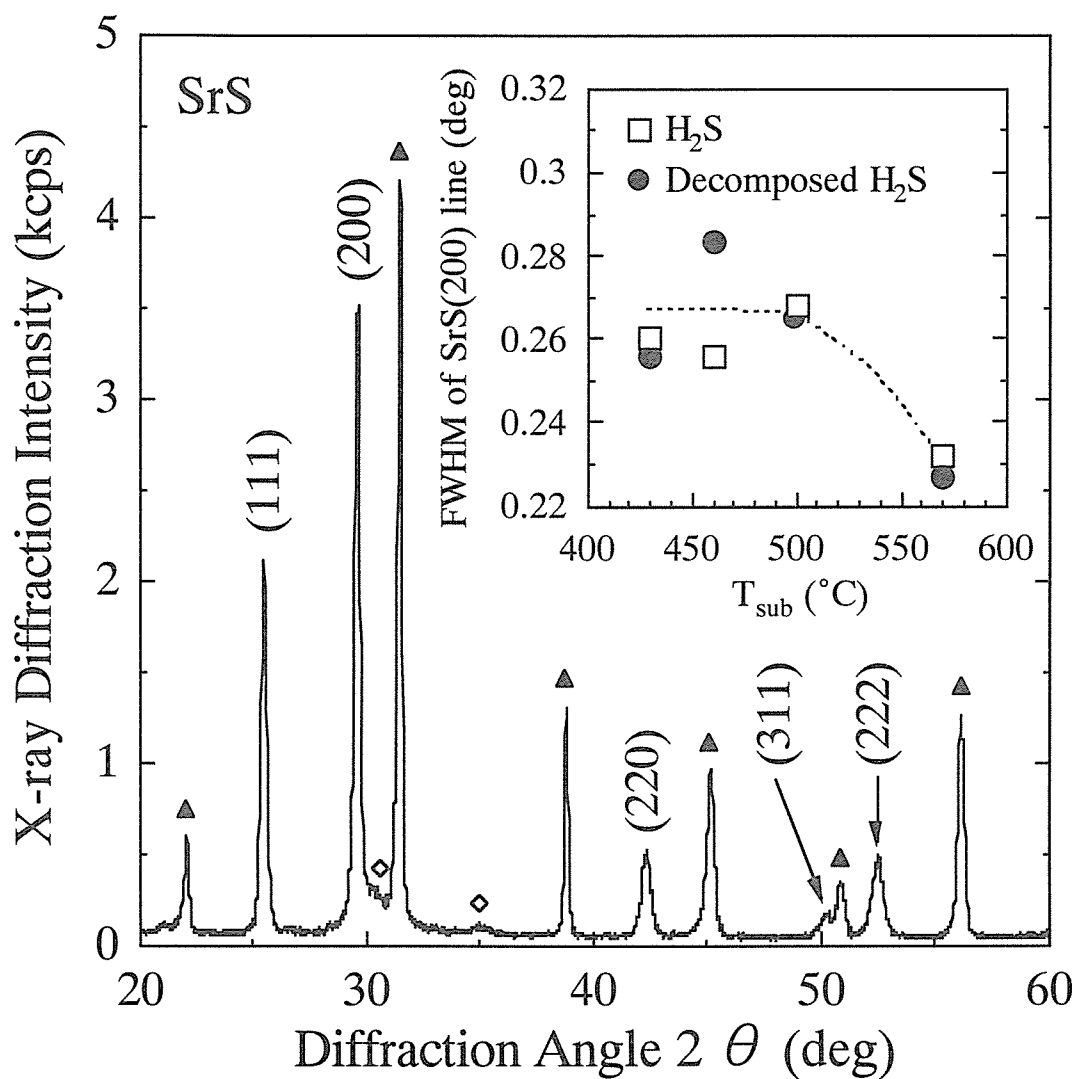


図 4-4-5 SrS:Ce 薄膜における XRD パターン．XRD 測定は，SrS:Ce Hybrid EL 素子に  $\text{CuK}_\alpha$  線を照射することにより行った．熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給し，基板温度を  $570^\circ\text{C}$  として作製した試料である．図中の "▲" と "◇" は，それぞれ  $\text{BaTiO}_3$  と ITO に起因するピークである．挿入図は，SrS の (200) 面に起因する XRD ピークの半値幅 (FWHM) の基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) 依存性である．

の "▲"), および ITO 透明電極に起因するピーク (図中の "◇") が観測された。25.6、29.7、42.5、50.3、および 52.7° 付近に観測される XRD ピークは、それぞれ SrS の rocksalt 構造の (111)、(200)、(220)、(311)、および (222) 各面に起因するピークである。図 4-4-5 より、(111) と (200) 面に起因する XRD ピークが大きいことから、SrS:Ce 薄膜は <111> と <100> 軸に配向していることがわかる。この傾向は、低い基板温度の場合ならびに供給する H<sub>2</sub>S ガスの熱分解の有無に関わらずほぼ同様であった。図 4-4-5 の挿入図に (200) 面に起因する XRD ピークにおける半値幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) の基板温度 (T<sub>sub</sub>) 依存性を示す。これを見ると、熱分解を行っていない H<sub>2</sub>S ガスを供給した場合には、半値幅は 500°C の基板温度まではほぼ一定となり、500°C より高い領域では基板温度の増加に伴い減少する。熱分解を行った H<sub>2</sub>S ガスを供給した場合についてもほぼ同様の傾向を示す。つまり、SrS:Ce 薄膜の結晶性は、500°C 以上の基板温度により改善され、H<sub>2</sub>S ガスの熱分解による影響は受けないことがわかる。半値幅が最も小さかったのは、熱分解を行った H<sub>2</sub>S ガスを供給するとともに基板温度を 570°C にした場合で、その値は 0.227° であった。この値は、600°C の基板温度により作製した二重絶縁薄膜 EL 素子の場合 (0.219°) とほぼ同じであった。

#### 4-4-4. EL 特性に対する熱分解した H<sub>2</sub>S ガス供給の効果

SrS:Ce Hybrid EL 素子に 1 kHz のパルス波電圧を印加することにより EL 特性を評価した。図 4-4-6 に基板温度 T<sub>sub</sub> を 570°C にし、H<sub>2</sub>S ガス (太い破線) ならびに熱分解した H<sub>2</sub>S ガス (太い実線) を供給して作製した SrS:Ce Hybrid EL 素子における EL スペクトルを示す。参考として、理想的な Ce<sup>3+</sup> の発光である SrS:Ce,Rb 粉末蛍光体の PL スペクトル (266 nm 励起) も示す。この粉末蛍光体は、SrS 母体に Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 粉末 (Ce 濃度 : 0.2 mol%)、Rb<sub>2</sub>S 粉末 (Rb 濃度 : 1.0 mol%)、および S 粉末を添加・混合し、Ar 雰囲気にて 900°C、2 時間の焼成を行うことにより作製したものである。なお、いずれのスペクトルもピーク強度の値にて規格化を行っている。図 4-4-6 より、EL スペクトルは H<sub>2</sub>S ガスの熱分解の有無に関わらず、506 nm にピークを有するブロードな波形を示す。このピークは粉末蛍光体の PL ピークと比較して 26 nm 長波長側に位置する。これは、Ce<sup>3+</sup>-V<sub>sr</sub> 複合中心の生成によるも

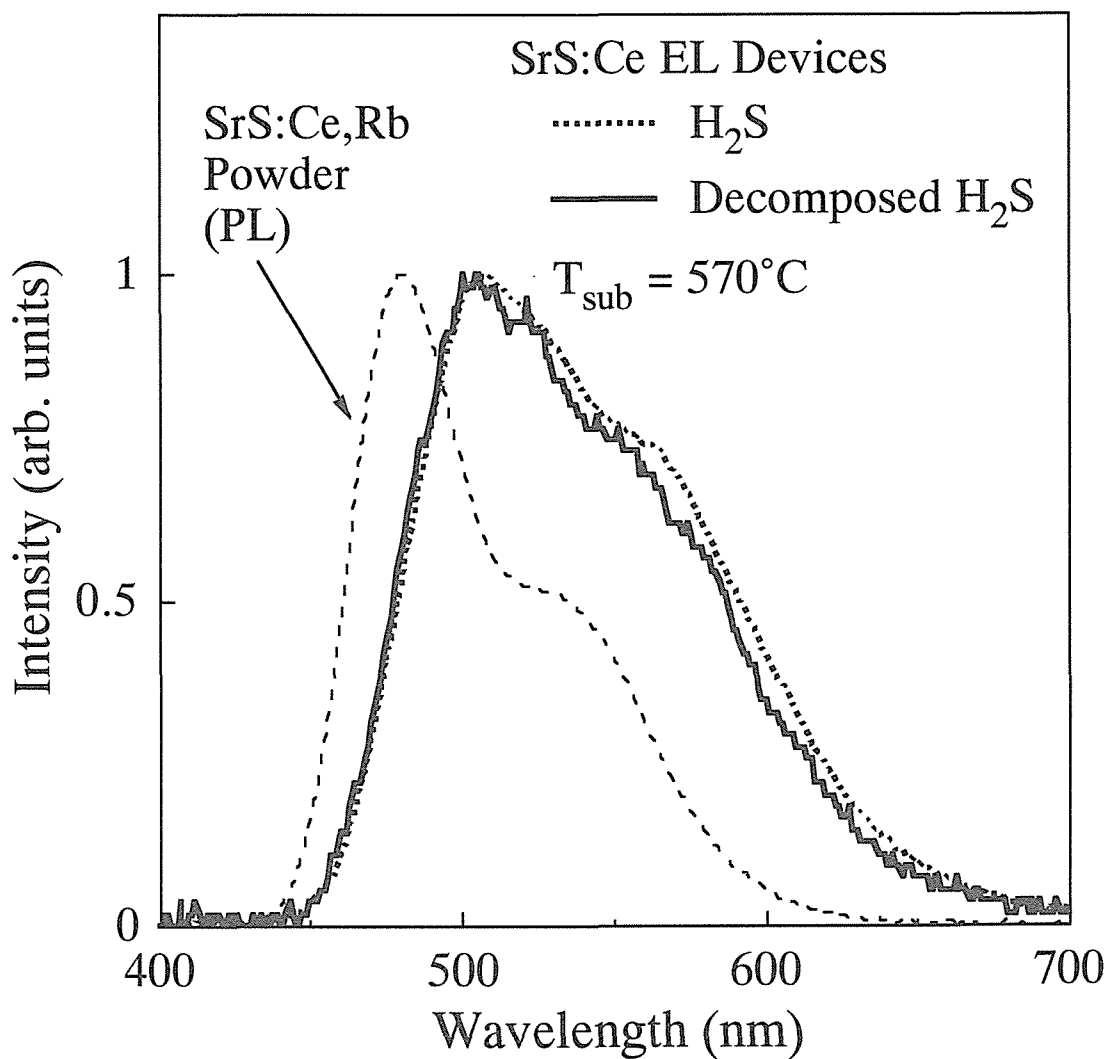


図 4-4-6 基板温度  $T_{\text{sub}}$  を  $570^\circ\text{C}$  にし、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス (太い破線) ならびに熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガス (太い実線) を供給して作製した SrS:Ce Hybrid EL 素子における EL スペクトル。参考として、理想的な  $\text{Ce}^{3+}$  の発光である SrS:Ce,Rb 粉末蛍光体の PL スペクトル (266 nm 励起) も示す。いずれのスペクトルもピーク強度の値にて規格化を行っている。

のであると推察される。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスおよび熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した素子における CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標値は、それぞれ (0.32, 0.54) および (0.30, 0.55) を示し、EL スペクトルと同様にほぼ一致した。CIE 色度座標値は、基板温度を低くした場合においてもほぼ同じ値を示した。

図 4-4-7 に  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子の (a) 輝度-印加電圧 (L-V) 特性と (b) 移動電荷量-印加電圧 ( $\Delta Q$ -V) 特性を示す。図中の破線は  $\text{H}_2\text{S}$  ガス、実線は熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合である。また、細線は  $460^\circ\text{C}$ 、太線は  $570^\circ\text{C}$  の基板温度において作製した場合である。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給し、かつ基板温度を  $460^\circ\text{C}$  とした場合には、 $\Delta Q$ -V 特性は  $\text{ZnS}:\text{Mn}$  薄膜 EL 素子のような典型的な特性を示し、その傾き  $d(\Delta Q)/dV$  は第一および第二絶縁層の合成容量により制限される。<sup>(4-61)</sup> しかし、基板温度を  $570^\circ\text{C}$  にした場合には、 $d(\Delta Q)/dV$  が顕著に増加し、 $225\text{ V}$  の印加電圧 (図中の "×") において絶縁破壊が生じた。この移動電荷量の増加は、 $500^\circ\text{C}$  以上の基板温度において観測される。これは、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層が  $\text{H}_2\text{S}$  ガス雰囲気と  $500^\circ\text{C}$  以上の基板温度により還元劣化したことが原因であると考えられる。<sup>(4-62)</sup> また、基板温度が  $500^\circ\text{C}$  以上の場合における素子の輝度は、移動電荷量が増加しているにもかかわらず飽和する。一方、 $900^\circ\text{C}$  で熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合には、基板温度を高くしても  $d(\Delta Q)/dV$  の急激な増加は観測されず、絶縁層の容量に制限された傾きを保持する。また、 $280\text{ V}$  までの印加電圧において、 $570^\circ\text{C}$  の基板温度で作製した素子の場合でも絶縁破壊は生じなかった。これは、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給が  $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の還元劣化を抑制していることを示唆する。また、輝度は、基板温度の増加に伴い増加する。これは、 $500^\circ\text{C}$  以上の基板温度における  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の結晶性の改善と  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $\text{SrS}$  格子中への付活促進によると推測される。 $570^\circ\text{C}$  の基板温度で作製した (熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給)  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子において、しきい電圧より  $40\text{ V}$  高い電圧を印加した場合に  $710\text{ cd/m}^2$  が得られた ( $1\text{ kHz}$  駆動)。

ここで、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の還元劣化について補足する。 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の還元劣化は、高誘電体層の表面に到達した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスが  $500^\circ\text{C}$  以上の基板温度により  $\text{H}_2$  と  $\text{S}_x$  に熱分解し、その際に生成されるラジカル H による還元作用により生じていると推測される。

<sup>(4-62)</sup>  $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層付きのセラミック基板上に、 $570^\circ\text{C}$  の基板温度条件下にて  $5\text{ sccm}$

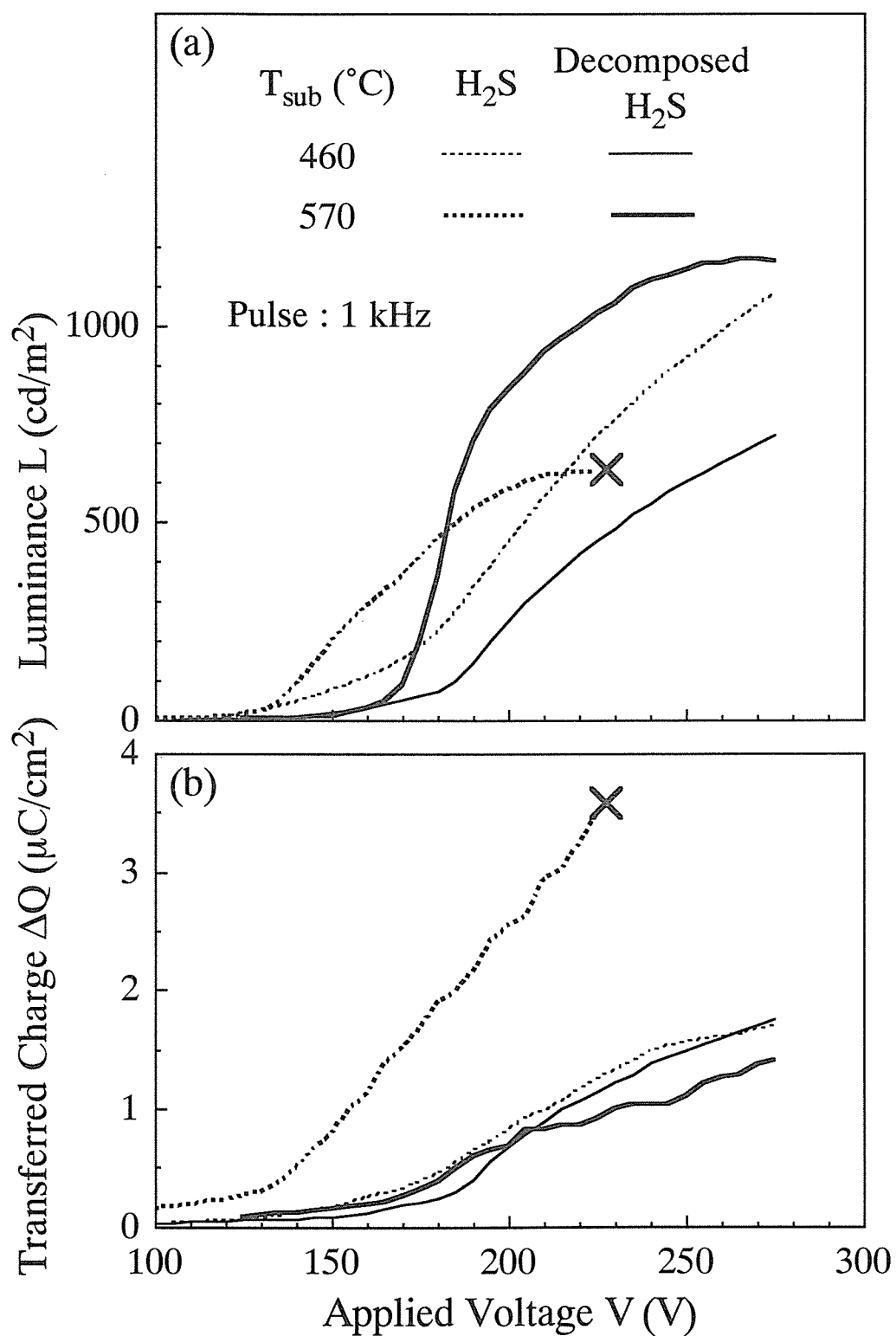


図 4-4-7 SrS:Ce Hybrid EL 素子の (a) 輝度－印加電圧 ( $L$ - $V$ ) 特性と (b) 移動電荷量－印加電圧 ( $\Delta Q$ - $V$ ) 特性．素子に 1 kHz のパルス波電圧を印加した場合である．図中の "×" は素子の絶縁破壊を表している．



の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを 4 分間直接吹き付けた場合の  $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の抵抗値を調べた。その結果、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを吹き付ける前と後の抵抗値は、それぞれ  $5\text{ G}\Omega$  と  $770\Omega$  であった。これより、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層が還元劣化し、絶縁層としての本来の特性が失われ半導体化していることがわかった。この  $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の半導体化が移動電荷量の増加の要因になっている。一方、段差測定から、容積の 606 倍の水素を吸蔵する性質を有する Pd 電極においてわずかな膨張が確認された。

図 4-4-8 に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスまたは熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子における発光効率  $\eta$  の基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) 依存性を示す。 $\eta$  はしきい電圧より 40 V 高い電圧 (1 kHz のパルス波電圧) を印加した場合の値である。図 4-4-8 より、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合には、 $460^\circ\text{C}$  の基板温度にて発光効率は最大値 ( $0.55\text{ lm/W}$ ) を示し、 $500^\circ\text{C}$  以上の基板温度において減少する。この減少は、輝度の飽和と移動電荷量の増加によるものである。これに対して、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合には、基板温度の増加に伴い、発光効率は高くなる。 $570^\circ\text{C}$  の基板温度にて作製した素子において、 $1.24\text{ lm/W}$  の高発光効率を得られた。つまり、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体絶縁層を有する  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子において高発光効率を得るためには、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給することが非常に有効であるといえる。表 4-4-1 に、(a)  $\text{H}_2\text{S}$  ガスまたは (b) 熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給して作製した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子における、しきい電圧よりも 40 V または 60 V 高い場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ )、発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値をまとめる。

$\text{BaTiO}_3$  高誘電体層における還元劣化が  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子の電気的な特性に及ぼす影響を調べる。素子に 100 Hz の台形波パルス電圧を印加することにより蓄積電荷量－印加電圧 (Q-V) 特性を評価した。図 4-4-9 に (a)  $\text{H}_2\text{S}$  ガスまたは (b) 熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合の  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子における Q-V 特性を示す。両素子とも基板温度が  $500^\circ\text{C}$  の場合である。挿入図は台形波パルス電圧を表しており、図中の記号 "A" ~ "J" は Q-V 特性中に記したものと対応する。印加電圧の極性は、動作点 "A" ~ "E" の場合は ITO 透明電極を正に、"F" ~ "J" は Pd 電極を正に印加した場合とした。図 4-4-9 より、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合の Q-V 特性は、印加電圧の極性に依存することがわかる。ITO 電極を正に印加した場合、つまり、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層/ $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層界面からの電荷放出にお

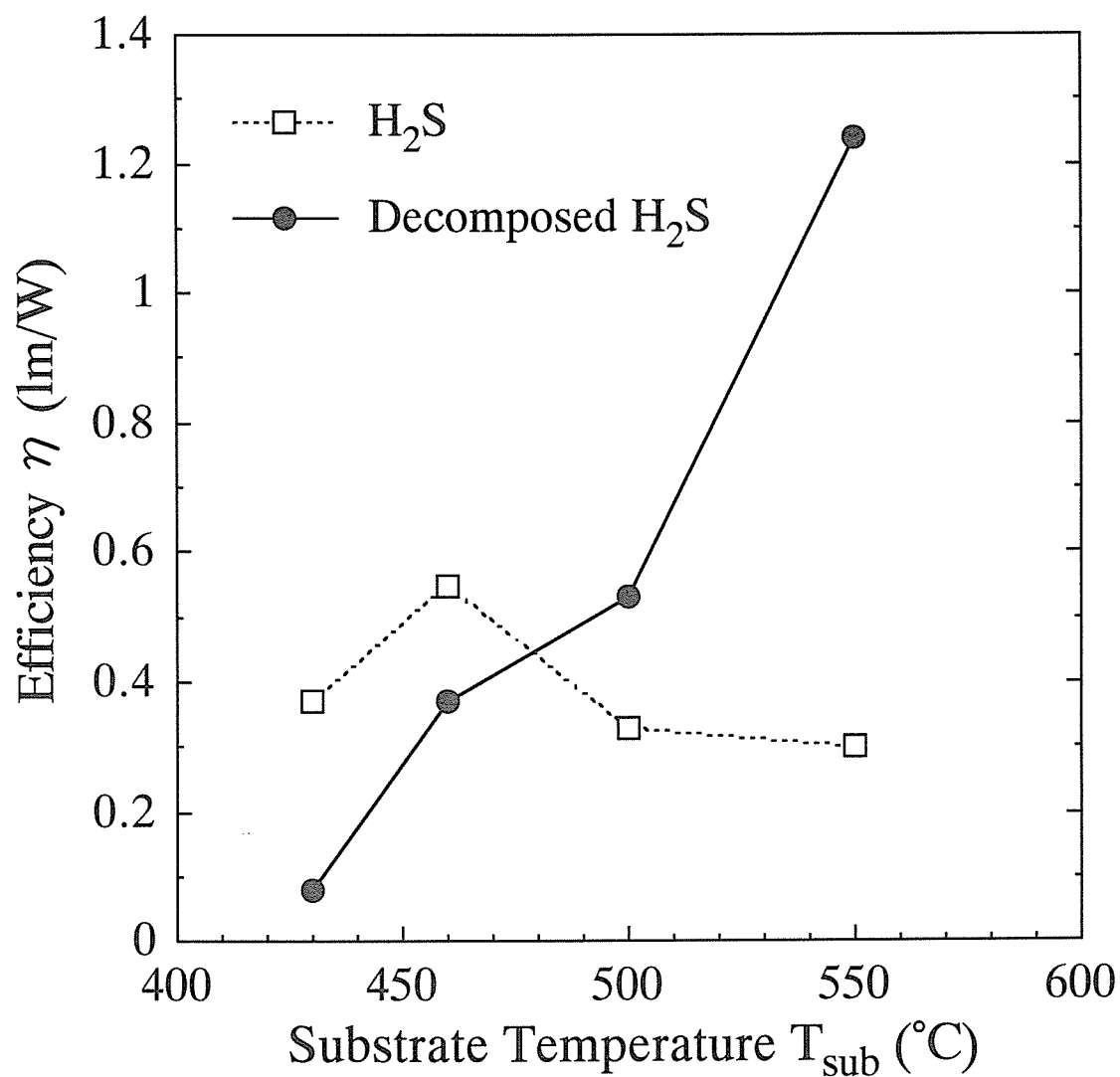


図 4-4-8  $\text{H}_2\text{S}$  ガスまたは熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子における発光効率  $\eta$  の基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) 依存性.  $\eta$  はしきい電圧より 40 V 高い電圧 (1 kHz のパルス波電圧) を印加した場合の値である.

表 4-4-1 (a)  $\text{H}_2\text{S}$  ガスまたは (b) 熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給して作製した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子における，しきい電圧よりも 40 V または 60 V 高い場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ )，発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値．1 kHz のパルス波電圧により駆動した場合である．

(a)  $\text{H}_2\text{S}$  Supply

Substrate Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$L_{40}$ ( $\text{cd/m}^2$ )	$\eta_{40}$ ( $\text{lm/W}$ )	CIE(x, y)	$L_{60}$ ( $\text{cd/m}^2$ )	$\eta_{60}$ ( $\text{lm/W}$ )	CIE(x, y)
430	90	0.37	(0.32, 0.53)	165	0.40	(0.32, 0.53)
460	185	0.55	(0.32, 0.54)	400	0.62	(0.32, 0.54)
500	460	0.33	(0.32, 0.54)	730	0.35	(0.32, 0.55)
570	325	0.30	(0.32, 0.54)	500	0.31	(0.32, 0.54)

(b) Decomposed  $\text{H}_2\text{S}$  Supply

Substrate Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	$L_{40}$ ( $\text{cd/m}^2$ )	$\eta_{40}$ ( $\text{lm/W}$ )	CIE(x, y)	$L_{60}$ ( $\text{cd/m}^2$ )	$\eta_{60}$ ( $\text{lm/W}$ )	CIE(x, y)
430	15	0.08	(0.27, 0.48)	33	0.11	(0.28, 0.49)
460	255	0.37	(0.29, 0.52)	420	0.39	(0.29, 0.53)
500	340	0.53	(0.29, 0.53)	620	0.61	(0.29, 0.53)
570	710	1.24	(0.30, 0.55)	930	1.20	(0.30, 0.55)

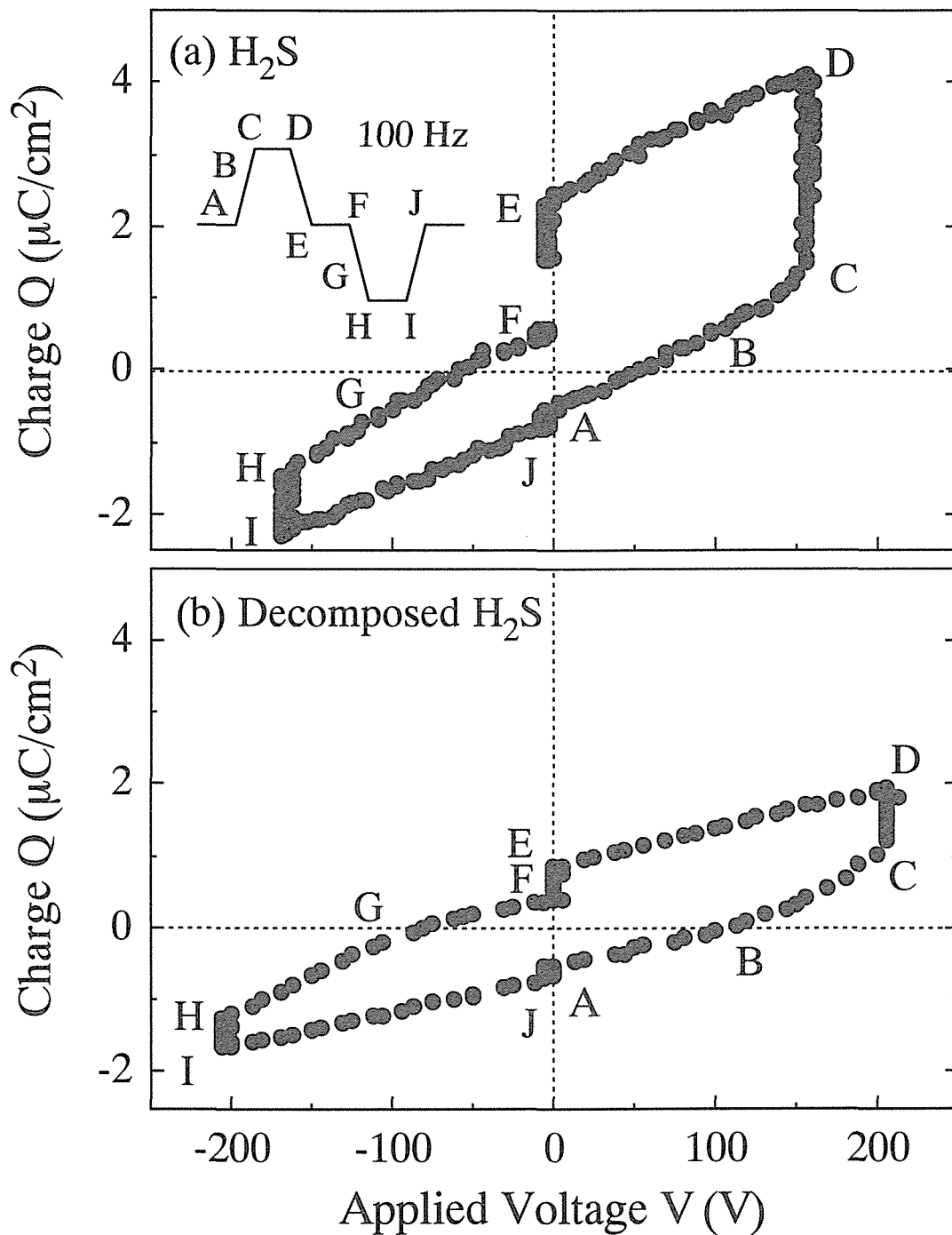


図 4-4-9 (a)  $\text{H}_2\text{S}$  ガスまたは (b) 熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給した場合の SrS:Ce Hybrid EL 素子における蓄積電荷量－印加電圧 (Q-V) 特性．両素子とも基板温度が  $500^\circ\text{C}$  の場合である．挿入図は台形波パルス電圧 (100 Hz) を表しており，図中の記号 "A" ～ "J" は Q-V 特性中に記したものと対応する．印加電圧の極性は，動作点 "A" ～ "E" の場合は ITO 透明電極を正に，"F" ～ "J" は Pd 電極を正に印加した場合とした．

いて、多くの電荷が発生している。特に、最大電圧の印加時 (C-D 間) において約  $2.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の緩和電荷が生じている。この緩和電荷の生成が移動電荷量 (図 4-4-7) の増加として観測される。また、緩和電荷は  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の励起・発光に寄与しないため、その増加は発光効率の低下を引き起こす。これに対して、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給することにより、C-D 間の緩和電荷が抑制され、Q-V 特性の電圧極性による依存が少なくなる。この緩和電荷の抑制が、素子の高発光効率化を可能にしている。

最後に、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給することによる  $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の還元劣化の抑制について考察する。先述のように、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の還元劣化は、 $\text{H}_2\text{S}$  ガス雰囲気と高基板温度により生成されるラジカル H により生じていると考えられる。しかし、セル内において熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給すると、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層表面には反応性の低い  $\text{H}_2$  が到達するために還元作用が低減し、その結果として、高誘電体層の還元劣化が抑制されたものと思われる。 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の還元劣化をより一層抑制するためには、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの熱分解温度を  $1100^\circ\text{C}$  以上に設定する、 $\text{H}_2\text{S}$  の熱分解により生成される  $\text{H}_2$  を除去する、もしくは、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の上に別の薄膜を蒸着することが有効であると思われる。

#### 4-4-5. まとめ

$\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体絶縁層と  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜発光層を積層した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子を作製した。 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の成膜時に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給を行ったが、 $500^\circ\text{C}$  以上の基板温度により  $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の還元劣化が生じた。この還元劣化により、素子内に過剰な電荷移動が生じ、素子の絶縁破壊が起こった。また、輝度の飽和と発光効率の低下も生じた。これに対して、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給することにより、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体層の還元劣化が抑制され、 $570^\circ\text{C}$  の基板温度で作製した素子においても過剰な電荷移動は生じなかった。これにより、高輝度と高発光効率を実現できた。 $900^\circ\text{C}$  で熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給し、かつ  $570^\circ\text{C}$  の基板温度にて作製した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子において、 $L_{40} = 710 \text{ cd}/\text{m}^2$  と  $\eta_{40} = 1.24 \text{ lm}/\text{W}$  が得られた ( $1 \text{ kHz}$  のパルス波電圧駆動)。また、CIE 色度座標値は (0.30, 0.55) であった。

## 4-5. 二重絶縁薄膜 EL 素子と厚膜高誘電体 EL 素子の比較

本節では二重絶縁薄膜 EL 素子 (Thin-Film EL) と厚膜高誘電体 EL 素子 (Hybrid EL) の EL 特性ならびに電気的特性について比較検討する。Thin-Film EL 素子と Hybrid EL 素子の構造は、それぞれ図 4-2-1 と図 4-4-1 に示した通りである。以下に、それぞれの試料における SrS:Ce 発光層の成膜条件を示す。基板温度 (Thin-Film EL 素子の方が 50°C 高い) 以外は同じ条件で作製した素子である。なお、いずれの素子も成膜後の熱処理は行っていない。

### <二重絶縁薄膜 EL 素子構造 (Thin-Film EL)>

成膜方法：電子線蒸着法

基板：石英ガラス基板

蒸着源：SrS:Ce 高密度焼結ペレット (Ce 仕込量：0.2 mol%)

基板温度：550°C

硫黄供給：5 sccm の H<sub>2</sub>S ガス供給 (熱分解温度：900°C)

エミッション電流 I<sub>e</sub>：350 mA

成膜時間：4 min.

成膜速度：約 300 nm/min.

### <厚膜高誘電体 EL 素子 (Hybrid EL)>

成膜方法：電子線蒸着法

基板：セラミック基板

蒸着源：SrS:Ce 高密度焼結ペレット (Ce 仕込量：0.2 mol%)

基板温度：500°C

硫黄供給：5 sccm の H<sub>2</sub>S ガス供給 (熱分解温度：900°C)

エミッション電流 I<sub>e</sub>：350 mA

成膜時間：4 min.

成膜速度：約 300 nm/min.

### 4-5-1. EL 特性

図 4-5-1 に、両素子の輝度－印加電圧 ( $L$ - $V$ )、発光効率－印加電圧 ( $\eta$ - $V$ ) および 移動電荷量－印加電圧 ( $\Delta Q$ - $V$ ) 特性を示す。測定には、1 kHz のパルス電圧を用いた。Thin-Film EL 素子と Hybrid EL 素子のしきい電圧  $V_{th}$  は、それぞれ 230 V と 160 V であった。つまり、第一絶縁層に BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体層を用いることにより、 $V_{th}$  を 70 V 低減することが可能となった。しかし、移動電荷量に関しては、BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体層を用いることによる増加は確認されず、むしろ Thin-Film EL 素子の  $d(\Delta Q)/dt$  の方が、Hybrid EL のそれよりも大きい。一方、輝度に関しては、Thin-Film EL 素子の場合には、 $\Delta Q$  の増加に対応して増加するが、Hybrid EL 素子の場合には飽和する傾向にある。 $V_{th}$  よりも 40 V または 60 V 高い電圧を印加した場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ ) と発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標値を表 4-5-1 にまとめる。輝度、発光効率ともに、Thin-Film EL 素子の方が高い値を示した。発光色はいずれの素子の場合においても同様であり、緑白色発光を呈した。

### 4-5-2. 電気的特性

図 4-5-2 に Thin-Film EL 素子、図 4-5-3 に Hybrid EL 素子における (a) 台形波パルス電圧  $V(t)$ 、(b) 電流波形  $i(t)$  および (c) 発光波形  $L(t)$  を示す。これらの測定は、100 Hz の台形波パルス電圧 [ $dV/dt = 2$  (V/ $\mu$ s)] を用いて行った。図 4-5-2(b) より、Thin-Film EL 素子の  $i(t)$  特性は、電圧の極性による依存はほとんど見られず、印加電圧の立ち上がり部分 (Leading Edge) において、2 段のステップにスパイクが加わったような波形を示す。このスパイクは、SrS:Ce 薄膜 EL 素子に特有なもので、Ce<sup>3+</sup> のイオン化による発光層内の空間電荷の形成に起因すると考えられている。<sup>(4-45, 46)</sup>  $i(t)$  特性における電流値を印加電圧の  $dV/dt$  で除すると EL 素子の容量  $C(t)$  を求めることができる。EL 素子容量  $C_{EL}$  と絶縁層容量  $C_i$  は、それぞれ  $i(t)$  特性における 1 段目ステップと 2 段目ステップに対応する。これより、 $C_{EL}$  は約 275 pF、 $C_i$  は約 550 pF と求められる。一方、図 4-5-2(c) の Thin-Film EL 素子における  $L(t)$  特性を見ると、いずれの電圧極性においてもターンオン後に急峻に立ち上がる発光 (Leading Peak) と最大電圧からの減少の開始と同時に現れる発光 (Trailing Peak) の 2 つ

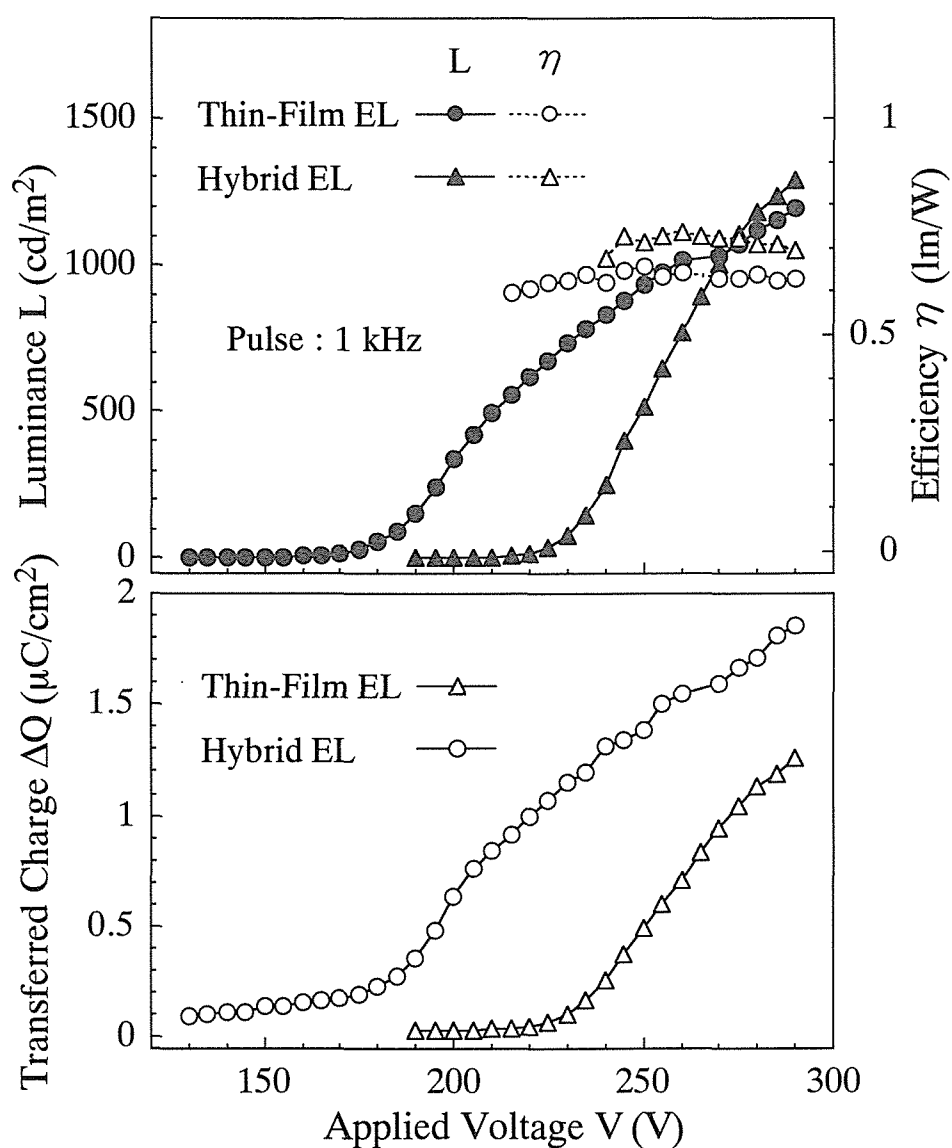


図 4-5-1 Thin-Film EL 素子と Hybrid EL 素子における輝度－印加電圧 ( $L$ - $V$ )，発光効率－印加電圧 ( $\eta$ - $V$ ) および 移動電荷量－印加電圧 ( $\Delta Q$ - $V$ ) 特性．測定には，1 kHz のパルス電圧を用いた．

表 4-5-1 Thin-Film EL 素子と Hybrid EL 素子における  $V_{th}$  よりも 40 V または 60 V 高い電圧を印加した場合の輝度 ( $L_{40}$ ,  $L_{60}$ ) と発光効率 ( $\eta_{40}$ ,  $\eta_{60}$ ) および CIE 色度座標値．素子に 1 kHz のパルス電圧を印加した場合である．

	$L_{40}$ ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	$\eta_{40}$ (lm/W)	CIE(x, y)	$L_{60}$ ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	$\eta_{60}$ (lm/W)	CIE(x, y)
Thin-Film EL	1000	0.72	(0.29, 0.54)	1285	0.70	(0.27, 0.54)
Hybrid EL	340	0.53	(0.29, 0.53)	620	0.61	(0.29, 0.53)



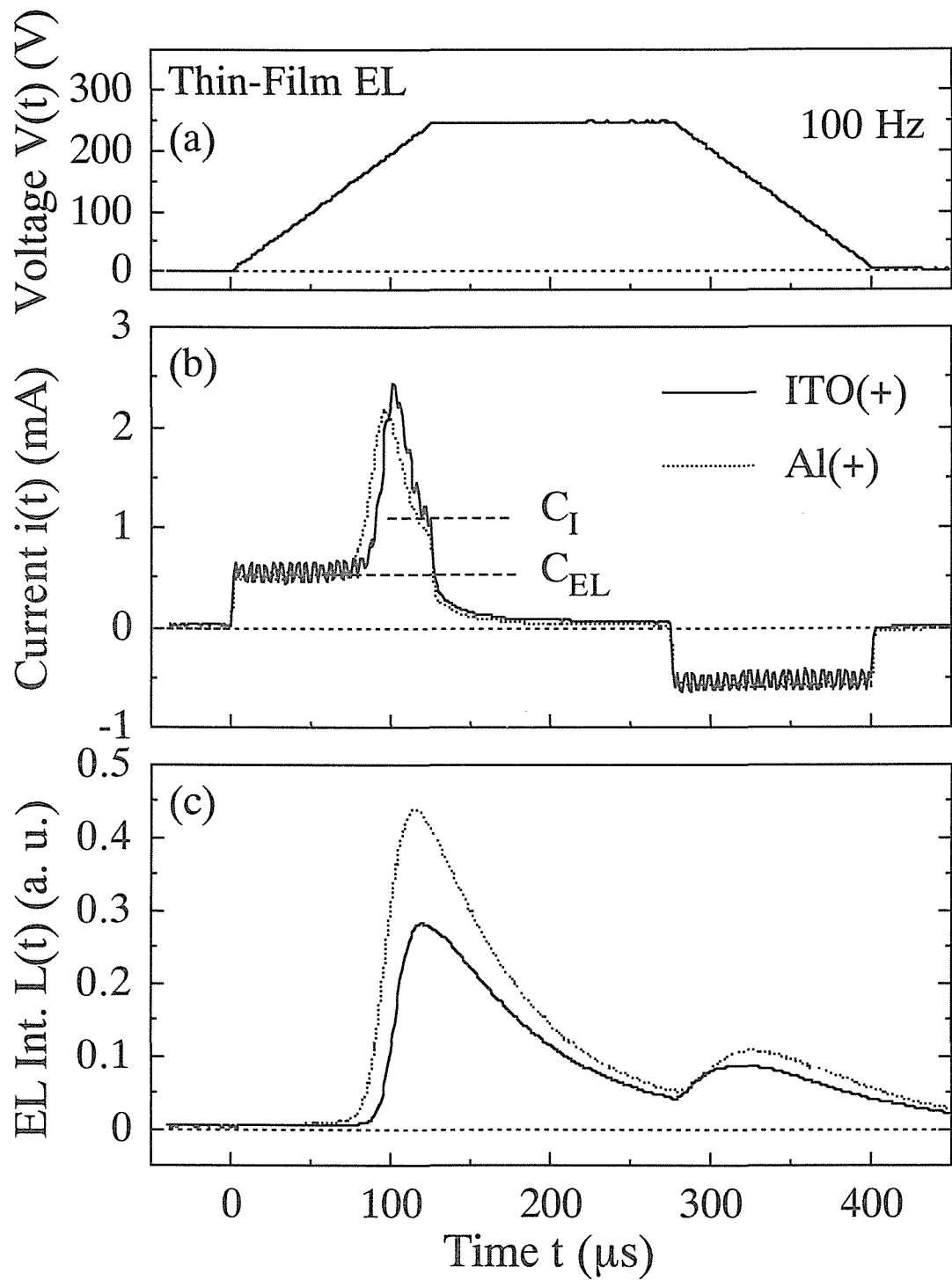


図 4-5-2 Thin-Film EL 素子における (a) 台形波パルス印加電圧 (100Hz), (b) 電流波形  $i(t)$ , および (c) 発光波形  $L(t)$ .  $C_{EL}$  および  $C_I$  は, それぞれ EL 素子容量および絶縁層容量を表している.

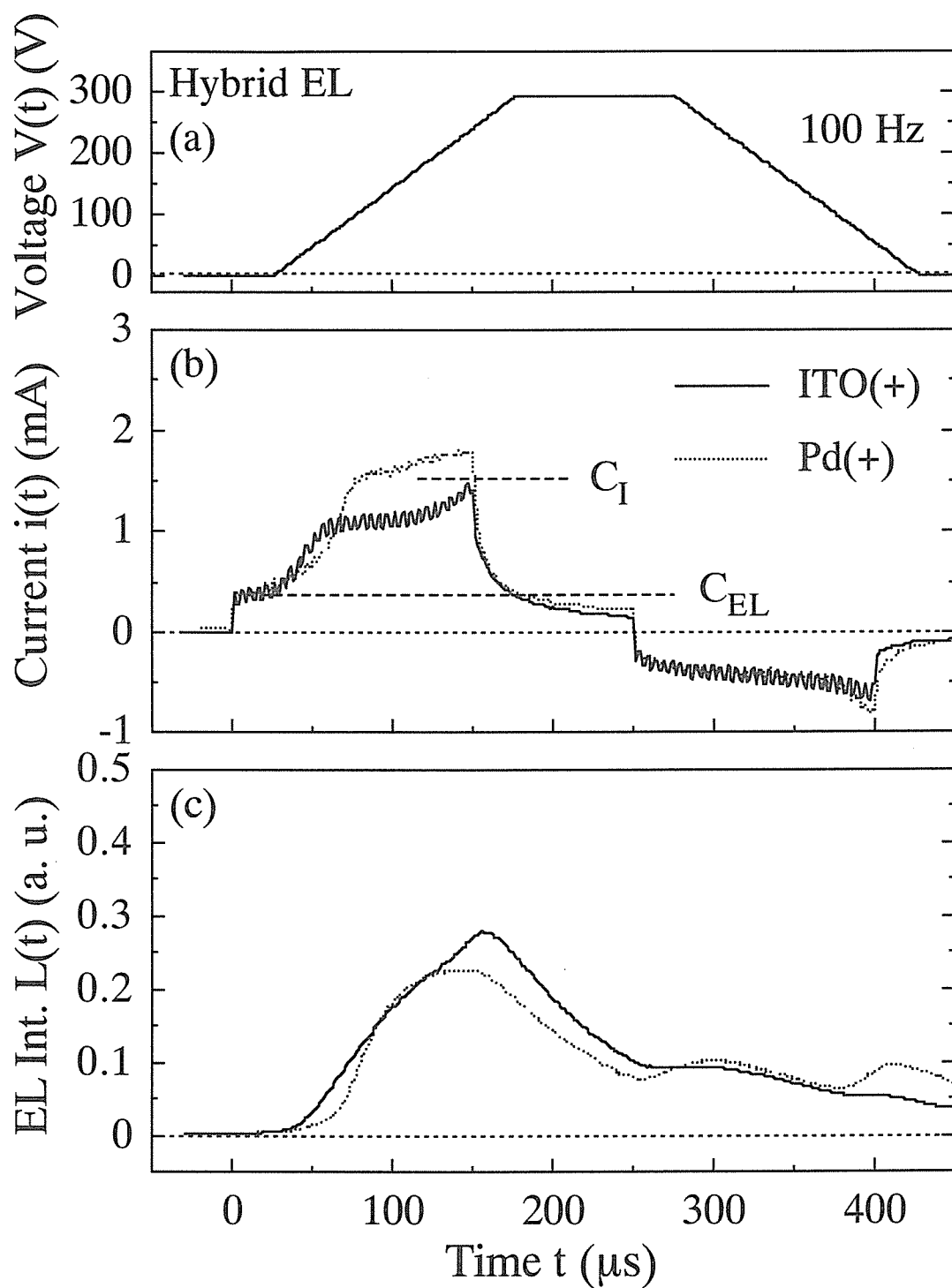


図 4-5-3 Hybrid EL 素子における (a) 台形波パルス印加電圧 (100Hz), (b) 電流波形  $i(t)$ , および (c) 発光波形  $L(t)$ .  $C_{EL}$  および  $C_I$  は, それぞれ EL 素子容量および絶縁層容量を表している.

のピークが観測される。<sup>(4-45)</sup> Trailing Peak の起源は正極側の電子が界面準位から再び伝導帯に放出され、イオン化した  $Ce^{4+}$  への再捕獲による発光であると考えられる。<sup>(4-45)</sup> これに対して、Hybrid EL 素子の場合には、図 4-5-3(b) の  $i(t)$  特性においては、Thin-Film EL 素子の場合において観測されたスパイク電流が全く観測されない。つまり、この素子においては発光層内の空間電荷の形成が少ないと推測される。また、Hybrid EL 素子の場合には、印加電圧の増加に対する  $i(t)$  特性の急峻な立ち上がりが観測されず、素子のターンオン電圧が不鮮明であることがわかる。しかも、1 段目のステップの電流値は電圧の極性による依存は見られないが、2 段目のステップの電流値は依存する。これは、Hybrid EL 素子の構造が非対称であることや、両側の発光層／絶縁層界面の状態が異なっていることが原因であると考えられる。これらの 2 段のステップの電流値を読みとることにより、 $C_{EL}$  は約 200 pF、 $C_i$  は約 750 pF と算出される。 $C_i$  は、 $BaTiO_3$  高誘電体絶縁層を用いることにより約 200 pF 増加する。この  $C_i$  の増加が、発光層に有効に電圧を印加することができ、結果として、しきい電圧の低減を実現している。一方、印加電圧の立ち下がり部分においても、素子に多くの伝導電流が流れている。これは、発光層／絶縁層界面に浅い電子トラップ準位が多く存在し、そのトラップ準位に捕獲された電子が放出されることにより生じていると考えられる。低電界領域において、ITO 電極を正に印加した場合に伝導電流は多く生じている。これは、 $BaTiO_3$  高誘電体層と  $SrS:Ce$  発光層の界面にトラップ準位が多数存在していることを示唆する。一方、図 4-5-3(b) の  $L(t)$  特性を見ると、Leading Peak と Trailing Peak の他にもう一つピークが観測される。この 3 つめピークは、発光層／絶縁層界面のトラップ準位から放出された電子の  $Ce^{4+}$  への再捕獲・発光が起源であると考えられる。

図 4-5-4 に (a) Thin-Film EL 素子と (b) Hybrid EL 素子の蓄積電荷量－印加電圧 ( $Q$ - $V$ ) 特性を示す。図中の記号 (A-J) は台形波パルス電圧 (100 Hz) の各点に対応する。Thin-Film EL 素子の  $Q$ - $V$  特性は電圧の極性に依存しない。この素子においては、素子のターンオンの状態 (B-C、G-H 間) において  $Q$ - $V$  特性は線形ではなく kink のようなものが見られる。この部分が  $i(t)$  特性におけるスパイク部分に対応し、空間電荷の生成を示唆している。これに対して、Hybrid EL 素子の  $Q$ - $V$  特性は、素子のターンオン状態において線形であり、

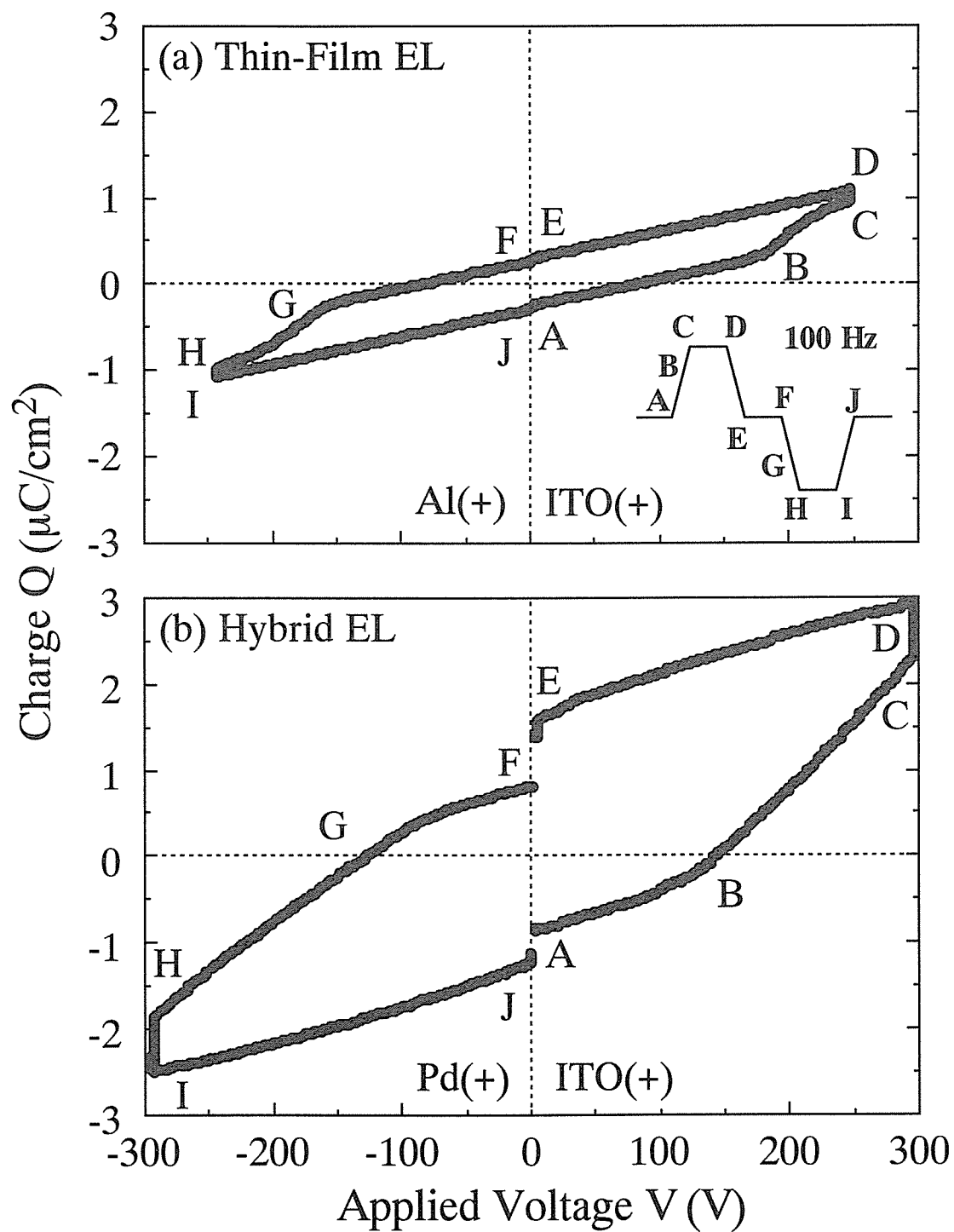


図 4-5-4 (a) Thin-Film EL 素子と (b) Hybrid EL 素子の蓄積電荷量－印加電圧 (Q-V) 特性．挿入図は素子に印加した 100 Hz の台形波パルス電圧である．図中の記号 (A-J) は台形波パルス電圧の各点に対応する．

発光層内の空間電荷がほとんど生成されていないことが示唆される。また、Hybrid EL 素子には、印加電圧が最大値の場合 (C-D, H-I 間) において、約  $0.7\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の緩和電荷が生ずる。さらに、印加電圧が零の場合 (E-F, J-A 間) において、約  $0.4\sim 0.8\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の漏れ電荷が観測される。これらは、Hybrid EL 素子には、Thin-Film EL 素子に比べて浅い電子トラップ準位が多数存在していることを示唆している。また、 $\text{Ce}^{3+}$  の発光に関与しないこれらの電荷の生成が発光効率の低下の原因となっている。

図 4-5-5 に (a) Thin-Film EL 素子と (b) Hybrid EL 素子の内部電荷量－発光層電界 ( $q$ - $f_p$ ) 特性を示す。図中の記号 (A-J) は台形波パルス電圧 (100 Hz) の各点に対応する。Thin-Film EL 素子の  $q$ - $f_p$  特性は電圧の極性に依存しない。ここでは ITO 電極を正に印加した場合 (A-E) を例にして考察する。 $f_p$  は印加電圧の増加に伴って増加し、ターンオン電界 (約 1.0 MV/cm) に達する (A-B)。その後は、さらに印加電圧が増加しているにも関わらず、 $f_p$  は逆に約 0.7 MV/cm に緩和する (B-C)。この電界の緩和は、電流波形におけるスパイクに対応し、SrS:Ce 発光層内に空間電荷が形成されたためであると考えられる。また、C-D 間において  $f_p$  は約 0.55 MV/cm に緩和する。これは Q-V 特性の緩和電荷の生成によるものである。Al 電極を正に印加した場合 (F-J) においても同様の動作を示す。一方、Hybrid EL 素子の  $q$ - $f_p$  特性は電圧の極性に依存する。ITO 電極を正に印加した場合には、 $f_p$  が約 0.85 MV/cm に達し (A-B)、さらに印加電圧を高くすることにより  $f_p$  は約 1.2 MV/cm に増加する。これは、電荷放出が  $\text{BaTiO}_3 / \text{SrS:Ce}$  界面の全体からではなく、不均一に生じていることが原因ではないかと思われる。また、C-D 間において、緩和電荷の生成による約 0.3 MV/cm の電界の緩和が観測される。この電界の緩和は、Thin-Film EL 素子の場合 (約 0.15 MV/cm) の約 2 倍であった。これに対して、Pd 電極を正に印加した場合には、ZnS:Mn 薄膜 EL 素子の  $q$ - $f_p$  特性と類似した特性を示す。<sup>(4-45)</sup> 印加電圧を増加させ、素子のターンオン電界に達し、その後  $f_p$  は約 1 MV/cm にクランプされる (G-H)。しかし、C-D 間では、緩和電荷の生成による電界の緩和 (約 0.3 MV/cm) が見られる。

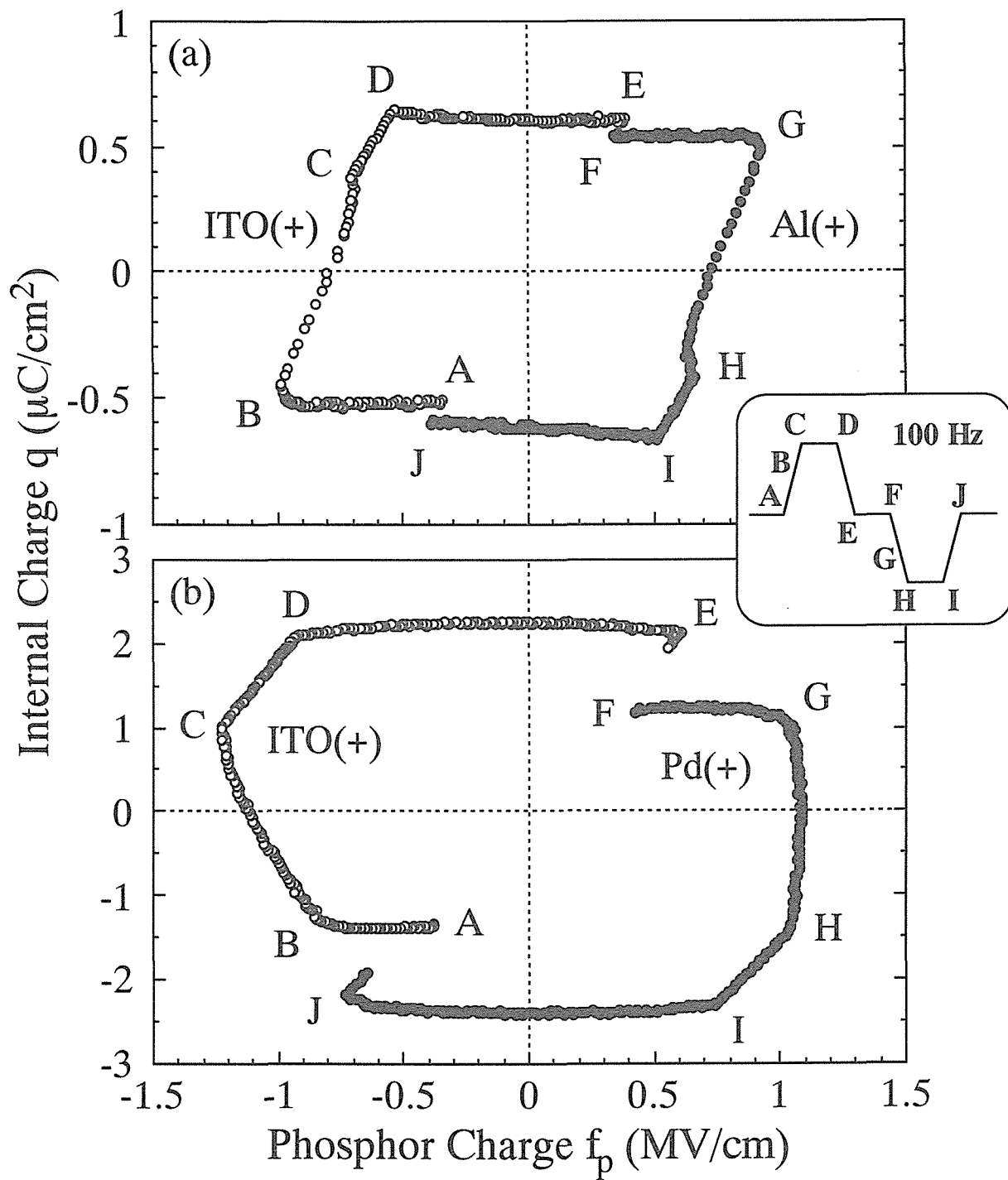


図 4-5-5 (a) Thin-Film EL 素子と (b) Hybrid EL 素子の内部電荷量－発光層電界 ( $q$ - $f_p$ ) 特性．挿入図は素子に印加した 100 Hz の台形波パルス電圧である．図中の記号 (A-J) は台形波パルス電圧の各点に対応する．

### 4-5-3. まとめ

本節では、二重絶縁薄膜 EL 素子と厚膜高誘電体 EL 素子の EL 特性ならびに電気的特性を比較した。BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層を有する EL 素子構造を用いることにより、しきい電圧を 70 V 低減することができた。しかし、輝度と発光効率に関しては、厚膜高誘電体 EL 素子構造を用いることによる改善は見られなかった。逆に、輝度の飽和と発光効率の低下が生じた。これらの原因は、電気的な特性を評価することにより以下のように説明できた。BaTiO<sub>3</sub> 高誘電体層の還元劣化による、Ce<sup>3+</sup> の発光に無関係な緩和電荷や漏れ電荷が生ずること、ならびに絶縁層／発光層界面の劣化により電荷放出が効率良く生じないことが、輝度の飽和ならびに発光効率の低下を引き起こしたといえる。厚膜高誘電体 EL 素子において、更なる高輝度・高発光効率を得るためには、新たな研究の展開が必要であろう。厚膜高誘電体素子の特長を活かした SrS:Ce 発光層の高温プロセス化 (高温成膜、高温熱処理)、高誘電体層の還元劣化を抑制するための成膜条件の確立、および膜厚設計を含めた新たな高誘電率絶縁材料の開発が必要であると思われる。

## 4-6. まとめ

本章では、SrS:Ce 薄膜 EL 素子の実用化を視野に入れて、2 つのアプローチ、つまり SrS:Ce 発光層の高品質化と EL 素子構造の改良により、EL 素子における高輝度・高発光効率化を試みた。前者では、SrS:Ce 発光層の成膜方法として、量産性に優れた電子線蒸着法を用い、その成膜条件の最適化やアルカリ金属の添加を行うことにより、SrS:Ce 発光層の高品質化を目指した。また、後者では、セラミック基板上に BaTiO<sub>3</sub> 厚膜高誘電体絶縁層と SrS:Ce 薄膜発光層を組み合わせた厚膜高誘電体 EL 素子 (Hybrid EL) を作製し、検討を行った。

SrS:Ce 発光層の成膜条件として、成膜速度、硫黄供給の方法とその供給量、および基板温度に着目した。速い成膜速度は、SrS:Ce 結晶粒の成長の促進と Sr / S 組成比の膜厚方向への均一化、ならびに Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子中への取り込みの促進において有効であることがわかった。硫黄供給の方法は、安定な硫黄供給が可能である H<sub>2</sub>S ガス供給が適切であることがわかった。H<sub>2</sub>S ガスの供給は、結晶性が良く、かつ Sr / S 組成比の膜厚方向への均一性が高い SrS:Ce 薄膜の作製を可能とし、さらに Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子中への取り込みを促進する。H<sub>2</sub>S ガス供給を行った SrS:Ce 薄膜の PL 発光は、硫黄供給を行っていない薄膜のそれよりも約 75 倍高かった。また、H<sub>2</sub>S ガスの供給量には最適値があることがわかった。適度な H<sub>2</sub>S ガスの供給は、SrS:Ce 薄膜の結晶性の改善や、硫黄過剰な成膜雰囲気による Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子中への取り込みを促進するだけでなく、EL 素子の高輝度・高発光効率化においても効果的であった。しかし、過剰な供給は、輝度の飽和と発光効率の低下を引き起こした。一方、基板温度に関しては、高い温度に設定することにより、SrS:Ce 薄膜の結晶性の改善と Ce<sup>3+</sup> 発光中心の SrS 格子中への取り込み量の増加が生じた。EL 特性において最も良い値を示したのは、約 340 nm/min. の成膜速度、3 sccm の H<sub>2</sub>S ガス供給、および 550°C の基板温度において作製した場合であった。しきい電圧より 40 V 高い電圧 (1 kHz のパルス波電圧) を印加した場合に、輝度  $L_{40} = 955 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $\eta_{40} = 1.15 \text{ lm/W}$  が得られ、最高輝度は  $1810 \text{ cd/m}^2$  (発光効率  $1.35 \text{ lm/W}$ ) を記録し



た。しかし、同時に、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成に伴う発光色のレッドシフト [CIE 色度座標値 (0.28, 0.53)] という問題が生じてしまった。

SrS:Ce 薄膜 EL 素子の発光色におけるレッドシフトは、アルカリ金属を添加することにより抑制できることがわかった。アルカリ金属 ( $\text{M}^+$ ) を添加することにより、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成を抑制し、かつ  $\text{Ce}^{3+}\text{-M}^+$  複合中心の生成による青色の色純度の改善が生じた。特に、大きいイオン半径を有する Rb を添加することにより、安定な  $\text{Ce}^{3+}\text{-Rb}^+$  複合中心の生成による理想的な青緑色発光が得られた。また、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Rb}^+$  複合中心は熱的に安定であることもわかった。SrS:Ce,Rb 透明薄膜 EL 素子において、1 kHz のパルス波電圧駆動にて、CIE(0.18, 0.34) と  $190 \text{ cd/m}^2$  の輝度 ( $L_{40}$ ) が得られた。また、 $650^\circ\text{C}$  で熱処理を施すことにより、発光色がほとんど変化することなく [CIE(0.19, 0.35)]、輝度 ( $220 \text{ cd/m}^2$ ) が向上した。さらに、Rb を添加することにより、EL 動作が安定になり、素子の劣化特性においても Rb の添加が非常に有効であることを実証した。現状の SrS:Ce,Rb 透明薄膜 EL 素子は、発光色に関しては目標とする青緑色発光が得られている。しかし、輝度に関してはまだ実用に満足できる値を得ていない。課題として、Rb 濃度や作製条件 ( $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量、基板温度、熱処理条件 etc.) の最適化を行い、輝度を現在の 2 倍程度にまで向上させる必要がある。

$\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子において、SrS:Ce 薄膜の成膜時に  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給を行うことにより、 $\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体層の還元劣化が生じた。しかし、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給することにより、 $\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体層の還元劣化が抑制され、高輝度と高発光効率が実現された。 $900^\circ\text{C}$  で熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給し、かつ  $570^\circ\text{C}$  の基板温度にて作製した SrS:Ce Hybrid EL 素子において、1 kHz のパルス波電圧駆動にて、 $L_{40} = 710 \text{ cd/m}^2$  と  $\eta_{40} = 1.24 \text{ lm/W}$  が得られた。また、CIE 色度座標値は (0.30, 0.55) であった。

$\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体絶縁層を有する Hybrid EL 素子構造を用いることにより、従来のガラス基板を用いた二重絶縁薄膜 EL 素子と比較して、しきい電圧を 70 V 低減することができた。しかし、輝度と発光効率に関しては、Hybrid EL 素子構造を用いることによる改善は見られなかった。今後、Hybrid EL 素子の利点を最大限に活かした、SrS:Ce 発光層

の高温プロセス化などの作製条件の確立と、膜厚設計を含めた新たな高誘電率絶縁材料の開発というような新たな研究の展開が必要であろう。

## 参考文献

- (4-1) W. A. Barrow, R. E. Coover and C. N. King: *1984 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., San Francisco, CA, 1984* p. 249.
- (4-2) S. Tanaka, H. Yoshiyama, Y. Mikami, J. Nishiura, S. Ohshio, H. Deguchi and H. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 119.
- (4-3) D. Seale and X. Wu: *Proc. 6th Int. Display Workshops, Sendai, Japan, 1999* (Institute of Image Information and Television Engineers, Tokyo, and Society for Information Display, Japan Chapter, Atsugi, 1999) p. 861.
- (4-4) S. S. Sun, T. Nguyen, M. S. Bowen, J. Kane, P. N. Yocom, A. Naman, K. Jones, P. H. Holloway, D. R. Evans and W. M. Dennis: *Ext. Abstr. 2nd Int. Conf. on the Science and Technology of Display Phosphors, San Diego, CA, 1996* p. 61.
- (4-5) H. Ohnishi and T. Okuda: *1989 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Baltimore, Maryland, 1989* (Society for Information Display, Playa del Rey, CA, 1989) p. 317.
- (4-6) K. O. Velthaus, B. Huttel, U. Troppenz, R. Herrman and R. H. Mauch: *1997 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1997* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 411.
- (4-7) Y. Inoue, K. Tanaka, S. Okamoto, K. Kobayashi and K. Takizawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) 4335.
- (4-8) P. J. Soininen, E. Nykanen, L. Niinisto and M. Leskela: *Proc. 8th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Berlin, 1996* (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996) p. 149.
- (4-9) S. Tanaka, V. Shanker, M. Shiiki, H. Deguchi and H. Kobayashi: *1985 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Orlando, Florida, 1985* (Society for Information Display, New York, NY, 1985) p. 218.
- (4-10) K. Onisawa, M. Fuyama, K. Taguchi, K. Tamura and Y. A. Ono: *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2631.

- (4-11) T. Tohda, M. Okajima, M. Yamamoto and T. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 2786.
- (4-12) Y. Chubachi and K. Aoyama: J. Electrochem. Soc. **139** (1992) 2677.
- (4-13) H. Kina, Y. Tamura, Y. Yamada and Y. Maruta: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 150.
- (4-14) R. H. Mauch, K. -O. Velthaus, B. Huttel, U. Troppenz and R. Herrmann: *1995 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Orlando, Florida, 1995* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1995) p. 720.
- (4-15) K. Ohmi, T. Hirose, M. Harada, S. Tanaka, H. Kobayashi and H. Saito: *Proc. 8th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Berlin, 1996* (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996) p. 173.
- (4-16) S. Tanaka, H. Deguchi, Y. Mikami, M. Siiki and H. Kobayashi: *1986 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., San Diego, CA, 1986* (Society for Information Display, New York, NY, 1986) p. 29.
- (4-17) S. Tanaka: J. Cryst. Growth **101** (1991) 958.
- (4-18) K. Onisawa, Y. Abe, T. Nakayama and M. Hanazono: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 314.
- (4-19) K. Okamoto and K. Hanaoka: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L1923.
- (4-20) Y. Tamura, J. Ohwaki, H. Kozawaguchi and B. Tsujiyama: Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L105.
- (4-21) H. Yang, F. Tanoue, S. Hibino, S. Sakakibara, K. Yokoi and T. Hotta: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L757.
- (4-22) T. A. Oberacker and H. W. Schock: J. Cryst. Growth **159** (1996) 935.
- (4-23) M. Kawata and H. Uchiike: IEICE Trans. Electron. **E80-C** (1997) 1109.
- (4-24) D. Poelman, R. Vercaemst, R. Leon, V. Meirhaeghe, W. H. Laflere and F. Cardon: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 3477.
- (4-25) S. Tanda, A. Miyakoshi and T. Nire: *"Electroluminescence" Springer Proceedings in Physics, 38* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1989) p. 180.

- (4-26) B. Huttli, K. O. Velthaus, U. Troppenz, R. Herrmann and R. H. Mauch: J. Cryst. Growth **159** (1996) 943.
- (4-27) W. Tong, L. Zhang, W. Park, M. Chaichimansour, B. K. Wagner and C. J. Summers: Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 2268.
- (4-28) D. R. Evans, G. T. Warren, W. M. Dennis, S.-S. Sun and T. Nguyen: J. Luminescence **72-74** (1997) 331.
- (4-29) W. -M. Li, M. Ritala, M. Leskela, R. Lappalainen, E. Soininen, L. Niinisto, C. Barthou, P. Benalloul and J. Benoit : Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2298.
- (4-30) S. Okamoto, T. Kuki and T. Suzuki: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 1672.
- (4-31) K. Ohmi, K. Fujimoto, S. Tanaka and H. Kobayashi: J. Appl. Phys. **78** (1995) 428.
- (4-32) R. H. Horng, D. S. Wu and C. Y. Kung: Thin Solid Films **307** (1997) 228.
- (4-33) C. W. Wang, R. H. Horng, D. S. Wu and B. C. Huang: J. Appl. Phys. **83** (1998) 7958.
- (4-34) W. L. Wallen, C. H. Seager, E. Soininen, P. Benalloul, C. Barthou and S.-S. Sun: J. Appl. Phys. **83** (1998) 2788.
- (4-35) D. Wauters, D. Poelman, R. L. V. Meirhaeghe and F. Cardon: J. Cryst. Growth **204** (1999) 97.
- (4-36) T. Morishita, H. Matsuyama, M. Matsui and M. Wakihara: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 6732.
- (4-37) T. Morishita, H. Matsuyama, M. Matsui and M. Wakihara: Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) 4041.
- (4-38) P. Benalloul, C. Barthou, J. Benoit, A. Garcia, C. Fouassier and E. Soininen: Eur. Phys. J. Appl. Phys. **9** (2000) 19.
- (4-39) X. Wu: *Proc. 8th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Berlin, 1996* (Wissnschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996) p. 285.
- (4-40) X. Wu: *Proc. 10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, 2000* p. 3.

- (4-41) K. Onisawa, K. Taguchi, M. Fuyama, K. Tamura, Y. Abe and Y. A. Ono:  
J. Electrochem. Soc. **136** (1989) 2736.
- (4-42) (社) 応用物理学会: 「応用物理データブック」、丸善 (1994).
- (4-43) N. Yamashita and Y. Michitsuji: J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 2932.
- (4-44) B. Huttel, U. Troppenz, K. O. Velthaus, C. R. Ronda and R. H. Mauch: J. Appl. Phys. **78**  
(1995) 7282.
- (4-45) K. Ohmi, S. Inoue, S. Tanaka and H. Kobayashi: Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 3464.
- (4-46) M. Peter, M. Murayama, S. Nishimura, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
J. Appl. Phys. **90** (2001) 1992.
- (4-47) 日本真空技術株式会社: 「真空ハンドブック」、オーム社 (1992).
- (4-48) T. Nire, A. Matsuno, A. Miyakoshi and K. Ohmi: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 2605.
- (4-49) K. R. Park, W.-S. Cho and H. Yang: *Proc. 18th Int. Display Research Conf., Seoul, 1998*  
(Society for Information Display and Korean Physical Society, Seoul, 1998) p. 671.
- (4-50) 近角聡信、木越邦彦、田沼静一: 「最新元素知識」、東京書籍 (1976).
- (4-51) T. Inoue, M. Katayama, M. Harada, N. Ito and T. Hattori: *Proc. 5th Int. Display  
Workshops, Kobe, 1998* (Institute of Image Information and Television Engineers, Tokyo,  
and Society for Information Display, Japan Chapter, Tokyo, 1998) p. 605.
- (4-52) M. Katayama: *Proc. 10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence,  
Hamamatsu, 2000* p. 17.
- (4-53) T. Morishita, H. Matsuyama, M. Matsui, S. Tonomura and M. Wakiyama: Appl. Surface  
Science **157** (2000) 61.
- (4-54) A. Mikami, I. Yashima and F. Kajikawa: *Proc. 8th Int. Workshop on Inorganic and  
Organic Electroluminescence, Berlin, 1996* (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin,  
1996) p. 369.
- (4-55) R. O. Tornqvist: *1997 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1997*  
(Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 855.

- (4-56) G. Liu, T. Xiao, K. Lobban and X. Wu: *Ext. Abstr. 4th Int. Conf. on the Science and Technology of Display Phosphors in conjunction with 9th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Bend, Oregon, 1998* p. 179.
- (4-57) C. N. King: *J. SID* **4/3** (1996) 153.
- (4-58) K. Ohmi, T. Hirose, M. Harada, S. Tanaka and H. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L33.
- (4-59) X. Wu, P. Bailey, K. Foo and J. A. R. Stiles: *1994 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., San Jose, CA, 1994* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1994) p. 558.
- (4-60) X. Wu, P. Bailey, D. E. Carkner, D. D. Doxsee, K. Foo, S. L. Sladen, W. M. Smy and R. J. H. Williamson: *Proc. 1994 Int. Workshop on Electroluminescence, Beijing, China, 1992* p. 232.
- (4-61) Y. A. Ono, H. Kawakami, M. Fuyama and K. Onisawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 1482.
- (4-62) J. Y. Chang, C. R. Chinjen, R. H. Tsou, C. Y. Huang, C. C. Sun and M. W. Chang: *Optics Communications* **138** (1997) 101.

## 5 章 SrS:Cu 薄膜 EL 素子

### 5-1. 序 - SrS:Cu 薄膜 EL 素子の研究経緯 -

SrS:Cu 蛍光体が青色発光を呈するためには、SrS 母体内に  $\text{Cu}^+$  発光中心を八面体対称性の保たれた  $\text{Cu}^+$  発光中心 (monomer  $\text{Cu}^+$ ) として取り込まれることが必要である。特に、 $\text{Cu}^+$  のイオン半径 ( $0.77 \text{ \AA}$ ) は、 $\text{Sr}^{2+}$  のイオン半径 ( $1.18 \text{ \AA}$ ) よりもかなり小さいために、発光スペクトルの長波長シフトを引き起こす  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心 (aggregated  $\text{Cu}^+$ ) が生成されやすい。 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心の生成を抑制するためには、 $\text{Cu}^+$  の濃度を厳密に制御することや、価数の不一致を補償することが要求される。

SrS:Cu の青色 EL (Electroluminescence) 材料への応用は、古くには、1981 年に Vecht らが  $540 \text{ nm}$  にピーク波長を持つ DC 粉末 EL 素子に関して報告を行っている。<sup>(5-1)</sup> また、1985 年には、Kane らにより、青色の色純度に優れた SrS:Cu (1%), I 薄膜 EL 素子が報告された。<sup>(5-2)</sup> その他にも、1987 年に、Nakanishi らは、青緑色発光を呈する CaS:Cu, F 薄膜 EL 素子を報告している。<sup>(5-3)</sup> しかし、輝度が低いことや、青色の色純度に乏しいことから、その後の SrS:Cu 薄膜 EL 素子に関する報告はほとんど見られない。SrS:Cu が再び脚光を浴びたのは、スパッタ法と高温熱処理の組み合わせにより、青色の色純度に優れ、かつ高輝度な SrS:Cu,F 薄膜 EL 素子の作製に成功した 1997 年のことである。<sup>(5-4)</sup> この素子は、 $60 \text{ Hz}$  駆動にて、輝度  $28 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $0.22 \text{ lm/W}$ 、CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標 (0.15, 0.23) という優れた特性を有する。その後、 $\text{Cu}^+$  から  $\text{Ag}^+$  イオンへのエネルギー伝達を利用して、青色の色純度ならびに励起効率を改善した SrS:Cu,Ag 薄膜 EL 素子に関する検討が行われている。<sup>(5-5~7)</sup> また、電荷補償剤として  $\text{Y}^{3+}$  を供給した SrS:Cu,Y 薄膜 EL 素子を作製することにより、発光効率が改善されることが報告されている。<sup>(5-8)</sup>

本研究では、量産性に優れた電子線蒸着法 (5-2 節) ならびに Cu の厳密な濃度制御が可



能であると思われる原料交互供給型ホットウォール蒸着法 (5-3 節) の 2 通りの蒸着方法を用いることにより、SrS:Cu 薄膜 EL 素子の作製を試みた。主に、Cu の濃度を変化させた場合の、SrS:Cu 薄膜の結晶性ならびに発光特性に及ぼす影響について検討を行う。また、SrS:Cu 薄膜における、成膜後の熱処理による結晶性ならびに発光特性の改善についても検討を行う (5-2 節)。

## 5-2. 電子線蒸着法による SrS:Cu 薄膜の作製

### 5-2-1. SrS:Cu,Cl 薄膜の作製

SrS:Cu,Cl 薄膜を電子線蒸着法により作製した。電子線蒸着装置の概略図を図 5-2-1 に示す。SrS:Cu,Cl 薄膜は、石英基板上に成長させ、基板温度は 500°C とした。蒸着源ペレットとして、表 5-2-1 に示すような 3 種類のペレットを用意した。SrS 母体粉末 (6g) に付活剤として CuCl 粉末を添加・混合し、一軸方向に 20 MPa の圧力をかけて作製した。なお、Cu の仕込み濃度は 0.2 mol% (一定) とした。また、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 粉末 (Ga : 0.2 mol%) および Ag<sub>2</sub>S 粉末 (Ag : 0.2 mol%) を添加したペレットも作製した。Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 粉末は、フラックスもしくは電荷補償剤として、Ag<sub>2</sub>S 粉末は、Cu から Ag へのエネルギー伝達による青色の色純度と発光効率の改善を目的としている。<sup>(5-5)</sup> S 欠陥を抑制するために、図 5-2-1 に示すように、基板の近くに S 粉末を入れたるつぼを設置し、抵抗線加熱法により S 供給を行った。

図 5-2-2 に得られた薄膜 (as-deposited) の PL (Photoluminescence) スペクトルを示す。図 5-2-2 を見ると、いずれのスペクトルも複数のピークを持つ合成スペクトルであることがわかる。発光色はいずれも緑白色であり、Cu<sup>+</sup> 発光中心による理想的な青色発光の成分は小さい。おそらく得られた薄膜は、Sr または S 欠陥、または Ga や Cl の存在により周りの状態の異なる Cu<sup>+</sup> 中心や Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup> 複合中心が多数存在していると推測される。なお、本研究では、Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> や Ag<sub>2</sub>S を添加したことによる効果はほとんど確認できなかった。

### 5-2-2. Cu 濃度を変化させた SrS:Cu,Cl 薄膜の結晶性と発光特性

ペレットへの Cu 仕込み濃度を 0.1、0.2、0.4、および 0.8 mol% と変化させ、SrS:Cu,Cl 薄膜を作製した。なお、ペレットには Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> を、Ga 濃度と Cu 濃度が同 mol% になるように添加した。表 5-2-2 に作製条件をまとめる。

図 5-2-3 に Cu 発光中心の仕込み濃度を変化させた場合の SrS:Cu,Cl,Ga 薄膜 (as-deposited) の X 線回折 (XRD : X-ray Diffraction) パターンを示す。また同図に、回折角が 40 ~ 60° の範囲において、100 倍に拡大した XRD パターンも示す。すべての結果において SrS の rocksalt 構造に起因する回折ピークが観測され、かつ 29° 付近に (200) 面に起因す

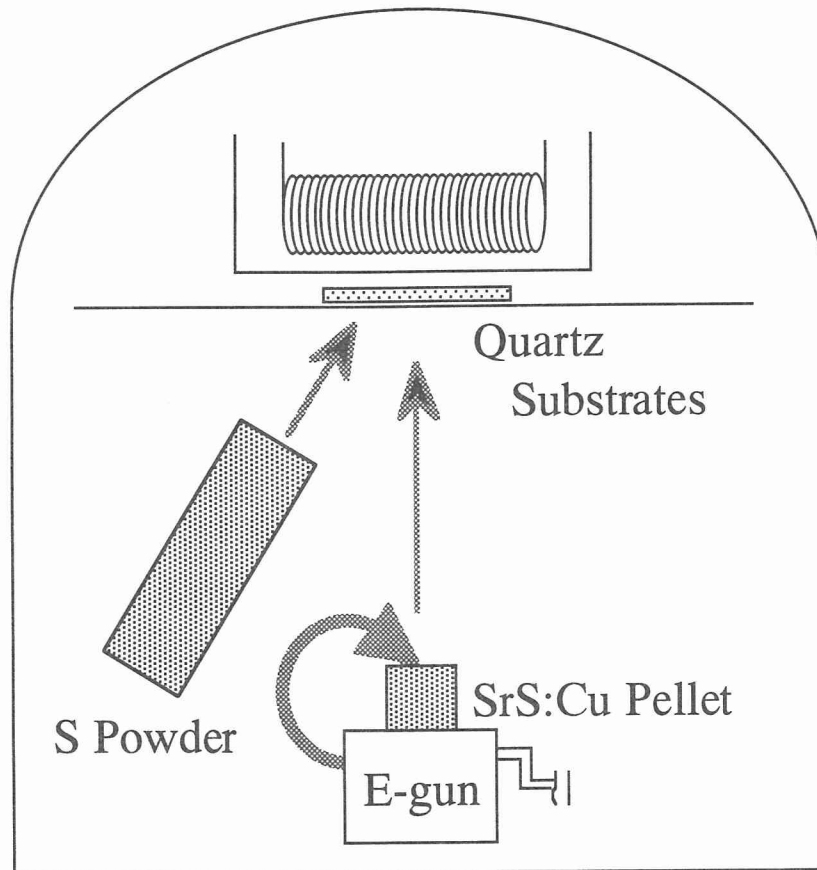


図 5-2-1 電子線蒸着装置の概略図

表 5-2-1 蒸着源ペレットの作製条件

activator	Cu conc. (mol%)	co-dopant
CuCl	0.2	
CuCl	0.2	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ga : 0.2 mol%)
CuCl	0.2	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ga : 0.2 mol%), Ag <sub>2</sub> S (Ag : 0.2 mol%)

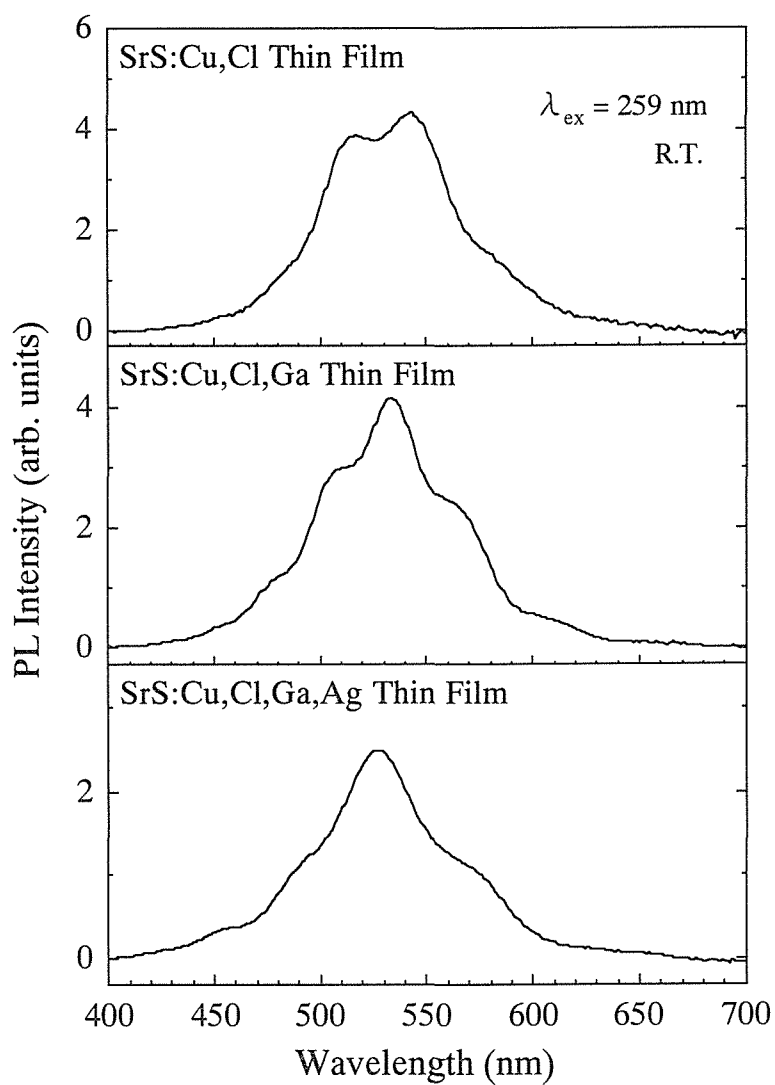


図 5-2-2 SrS:Cu,Cl (Cu : 0.2 mol%) 薄膜の PL スペクトル。励起波長は 259 nm とした。本測定は、室温条件下により行った。

表 5-2-2 蒸着源ペレットの作製条件。Cu の仕込量を変化させた。

activator	Cu conc. (mol%)	co-dopant
CuCl	0.1	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ga : 0.1 mol%)
CuCl	0.2	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ga : 0.2 mol%)
CuCl	0.4	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ga : 0.4 mol%)
CuCl	0.8	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Ga : 0.8 mol%)

る最も強い回折ピークが観測される。つまり、すべての薄膜は  $\langle 100 \rangle$  軸に配向している。Cu 濃度が 0.2、0.4、および 0.8 mol% の薄膜においては (111) 面 ( $26^\circ$  付近に観測)、(220) 面、(311) 面、および (222) 面の回折ピークが観測される。図中に示す (200) 面の回折ピークの半値幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) は Cu 濃度の増加とともに減少し、Cu 濃度が 0.8 mol% の場合において最も小さい値  $0.158^\circ$  が得られた。つまり、Cu 濃度の増加により、結晶性が改善する。これは蒸着源ペレットに仕込んだ Ga や Cl がフラックスとして働いていることが原因であると考えられる。

図 5-2-4 に Cu 発光中心の仕込み濃度を変化させた場合の室温条件下における PL スペクトルを示す。これらのスペクトルは重水素ランプから分光した 260 nm の紫外光で励起することにより測定した。この励起波長は SrS 母体のバンド間励起に相当するエネルギーである。Cu 濃度が 0.1 mol% の場合には、約 500 nm にピークを持つブロードなスペクトルが得られた。この発光は、図 5-2-5 に示す  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^9 4s(^3E_g)$  から  $3d^{10}(^1A_{1g})$  への内殻遷移に起因する発光であると考えられるが、<sup>(5-9)</sup>  $\text{SrS}:\text{CuCl}_2$  (Cu : 0.1 mol%) 粉末蛍光体の発光 (図 3-4-4) と比較して、約 30 nm 長波長側に位置する。これは、薄膜試料の方が、粉末試料よりも、Sr 欠陥や S 欠陥が多く存在し、 $\text{Cu}^+$  発光中心がこれらの欠陥により影響を受けていることが原因であると考えられる。また、Cu 濃度を 0.2、0.4、および 0.8 mol% と高くすることにより、短波長成分 (400~500 nm) が減少し、逆に長波長成分 (500 nm 以上) が増加する傾向が見られる。この結果は、Cu 濃度を高くすると、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心が多く生成されていることを示唆している。一方、PL 強度 (スペクトルの積分強度) に関しては、Cu 濃度を 0.1 mol% から 0.2 mol% にすることにより、約 100 倍に、さらに 0.4 mol% に増加することにより、約 1.2 倍増加する。しかし、Cu 濃度が 0.4 mol% 以上の場合では飽和する。

図 5-2-6 に同じ薄膜試料における PL 励起スペクトルを示す。それぞれの試料の PL スペクトルのピーク波長をモニター波長とした。すべての励起スペクトルにおいて、260 nm 付近に SrS 母体のバンド間励起に起因する励起帯が観測される。Cu 濃度が 0.2 mol% 以上の場合には、315 nm 付近と 360 nm 付近に励起帯が観測される。前者は、八面体対称性を有する  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g})$  から  $3d^9 4s(^1E_g)$  (図 5-2-5 参照) の遷移に起因する励起

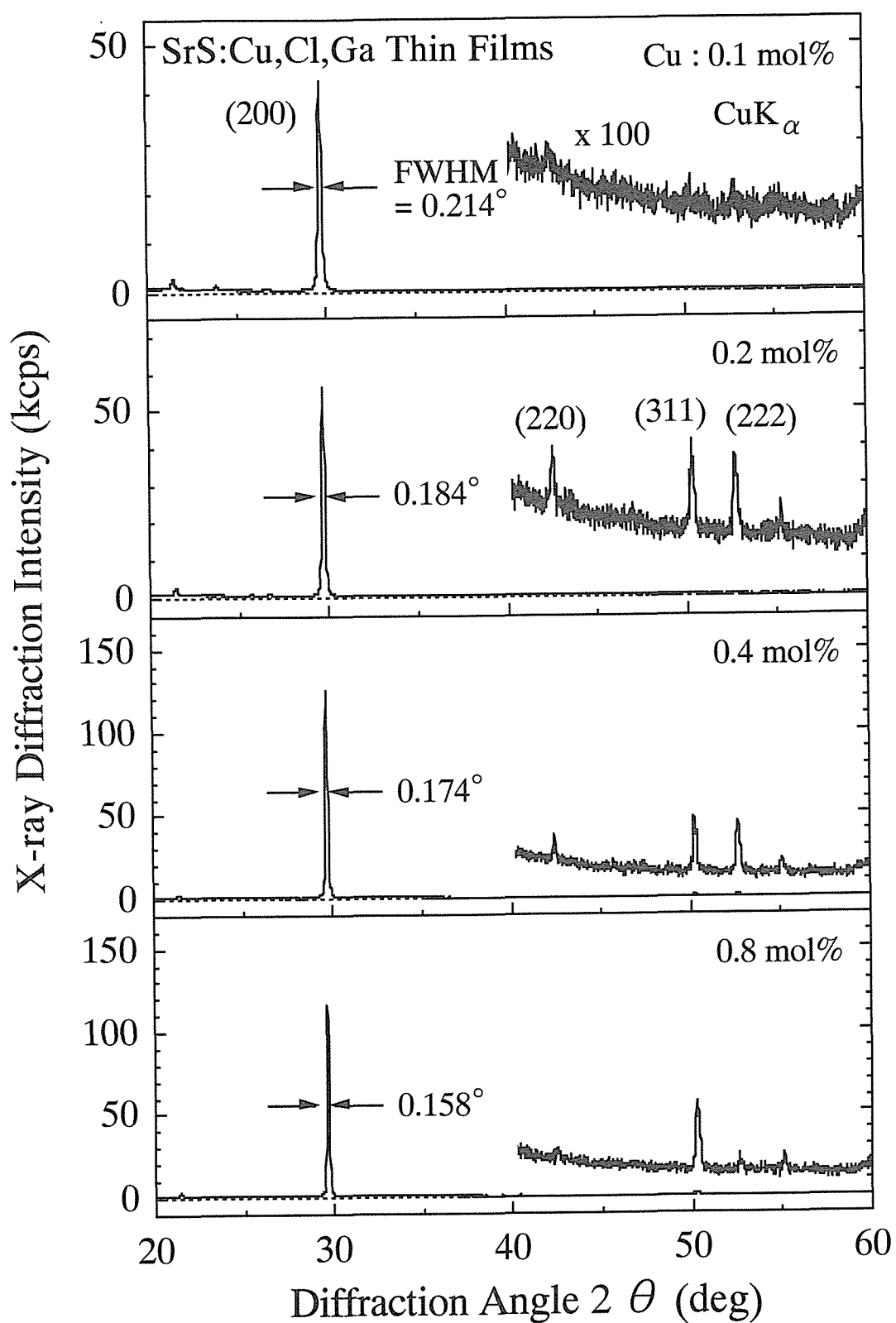


図 5-2-3 Cu の仕込み濃度を変化させた SrS:Cu,Cl,Ga 薄膜の X 線回折パターン．X 線源には  $\text{CuK}\alpha$  線を用いた．

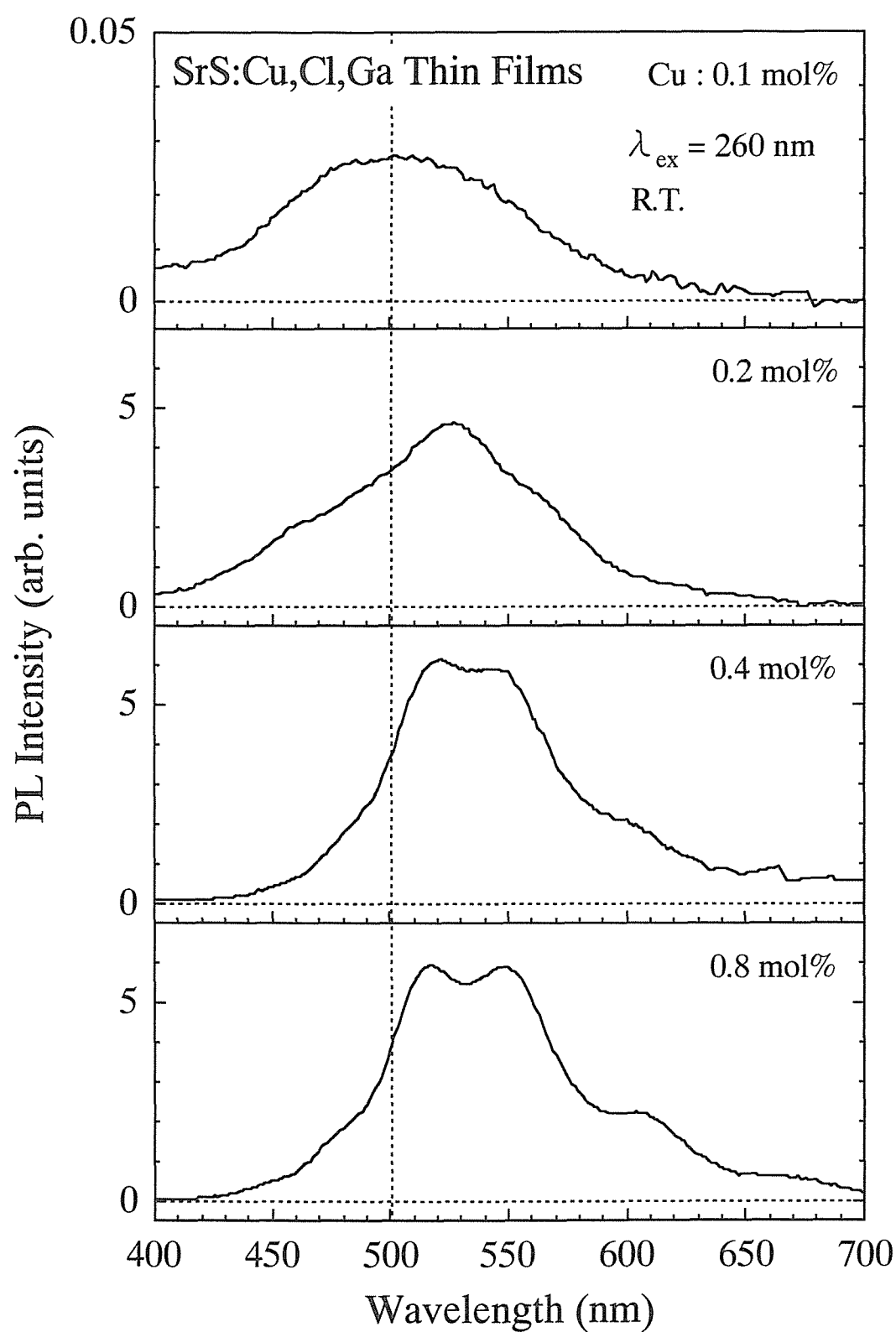


図 5-2-4 Cu の仕込み濃度を変化させた SrS:Cu,Cl,Ga 薄膜の PL スペクトル．励起波長は 260 nm とした．測定は室温条件下により行った．

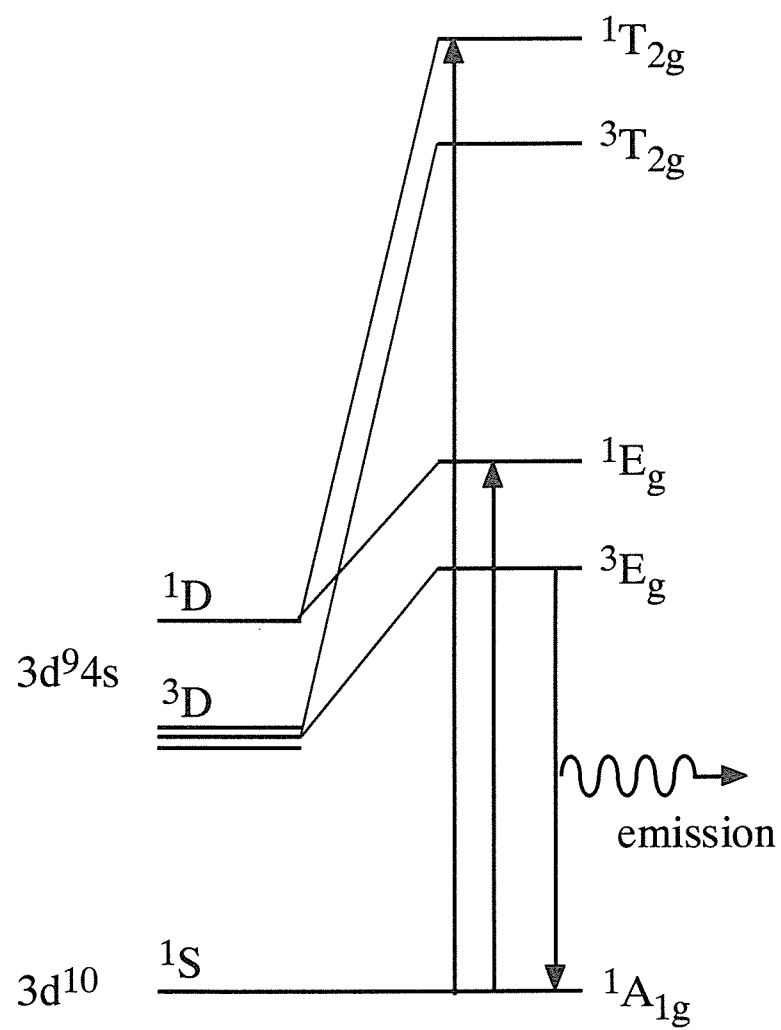


図 5-2-5  $\text{Cu}^+$  のエネルギー準位図 (八面体対称性の場合)



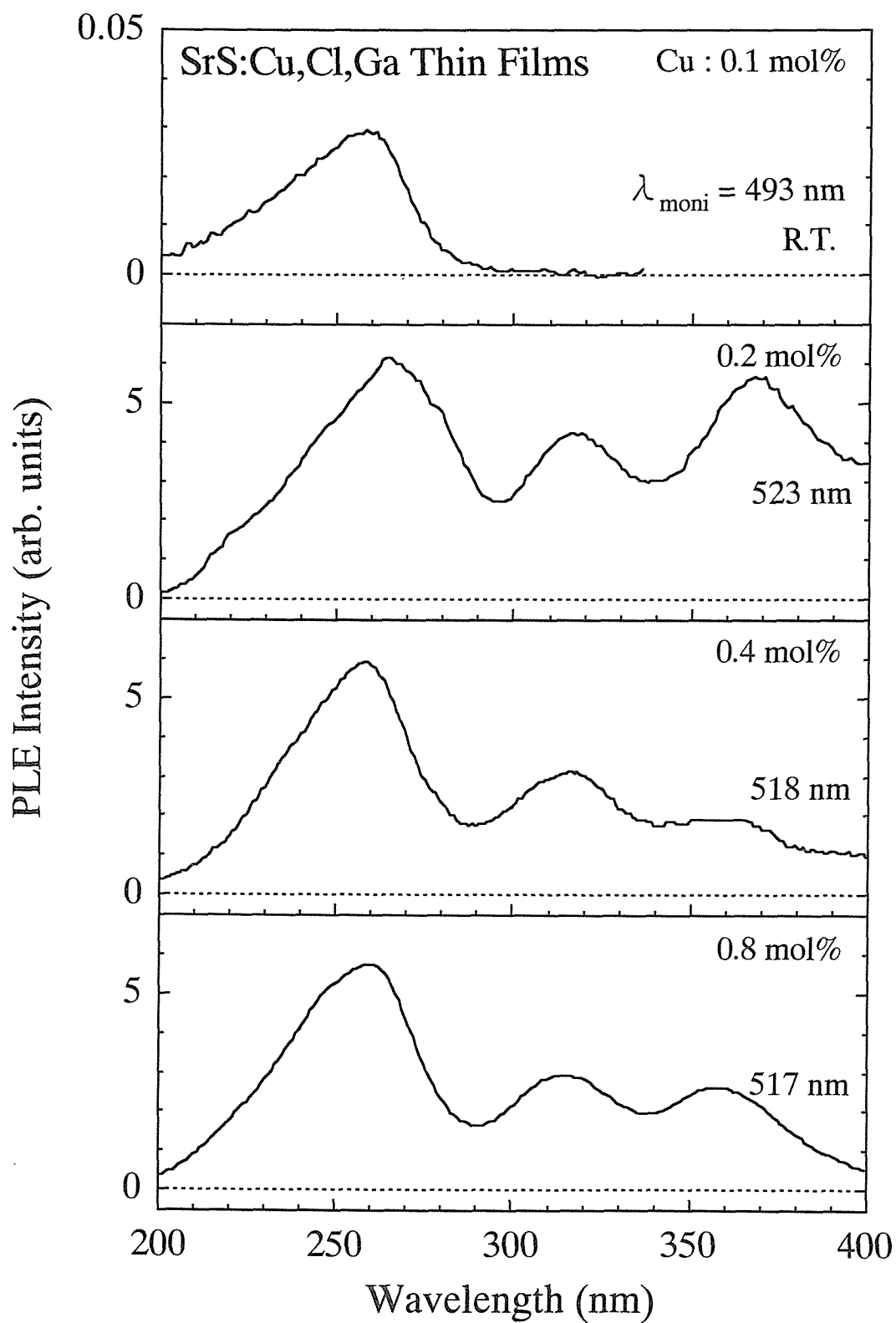


図 5-2-6 Cu の仕込み濃度を変化させた SrS:Cu,Cl,Ga 薄膜の PL 励起スペクトル．測定は室温条件下により行った．

帯であると考えられる。<sup>(5-10)</sup> この励起帯が現れるということは、薄膜中に付活された  $\text{Cu}^+$  濃度が高いことを示唆している。一方、後者は、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心に起因した励起帯であると考えられ、<sup>(5-10)</sup>  $\text{Cu}$  濃度を高くすることにより複合中心が多く生成されていることを示唆する。

以上の結果において、 $\text{Cu}$  を 0.4 mol% 仕込むことにより、青色発光成分が顕著に減少していることから、 $\text{Cu}$  の仕込量の最適値は、0.2 mol% 付近にあると推測される。Xin らの分子線エピタキシー法 (MBE : Molecular Beam Epitaxy) により作製した  $\text{SrS}:\text{Cu}$  薄膜 EL 素子、<sup>(5-11)</sup> または中島らの電子線蒸着法により作製した  $\text{SrS}:\text{Cu},\text{F}$  薄膜 EL 素子<sup>(5-12)</sup> においても、同じような結果が得られている。

### 5-2-3. 周りの状態の異なる $\text{Cu}^+$ 発光中心に関する考察

図 5-2-2 や図 5-2-4 において、多数の発光成分が存在することから、 $\text{SrS}:\text{Cu}$  薄膜中に、周りの状態の異なる  $\text{Cu}^+$  発光中心や  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心が生成されていると推測される。本項では、生成されている様々な  $\text{Cu}^+$  発光中心における励起－発光過程について考察する。

図 5-2-7 に  $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl},\text{Ga}$  ( $\text{Cu}, \text{Ga} : 0.8 \text{ mol}\%$ ) 薄膜試料 ( $\text{Ar}$  雰囲気中、 $900^\circ\text{C}$  で 5 分間の熱処理を行った) においてモニター波長を変化させた場合の PL 励起スペクトルを示す。すべての励起スペクトルは、最大強度を示す点で規格化したものである。挿入図は、同試料の PL スペクトルであり、矢印はモニター波長を示す。図 5-2-7 を見ると、モニター波長を変化させることにより、励起スペクトルの形状が変化していることがわかる。PL スペクトルにおいて最大発光を示す波長、つまりモニター波長が 520 nm の場合には 260 nm 付近の  $\text{SrS}$  母体のバンド間励起、および 310 nm の  $\text{Cu}$  発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g})$  から  $3d^94s(^1E_g)$  の内殻遷移に起因する励起帯が主として観測される。しかし、短波長側 (453 nm および 483 nm) をモニター波長に選択すると、260 nm の励起帯が減少し、それに変わって、280 nm 付近に新たなピークが出現する。これは、 $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g})$  から  $3d^94s(^1T_{2g})$  の内殻遷移に起因する励起帯である (図 5-2-5 参照)。さらに、310 nm より長波長側の成分が減少する。つまり、青色発光成分は、 $\text{SrS}$  母体のバンド間励起からのエネルギー伝達よりも八面体対称性を有する  $\text{Cu}^+$  発光中心を直接励起した場合に得られる。一方、モニター波

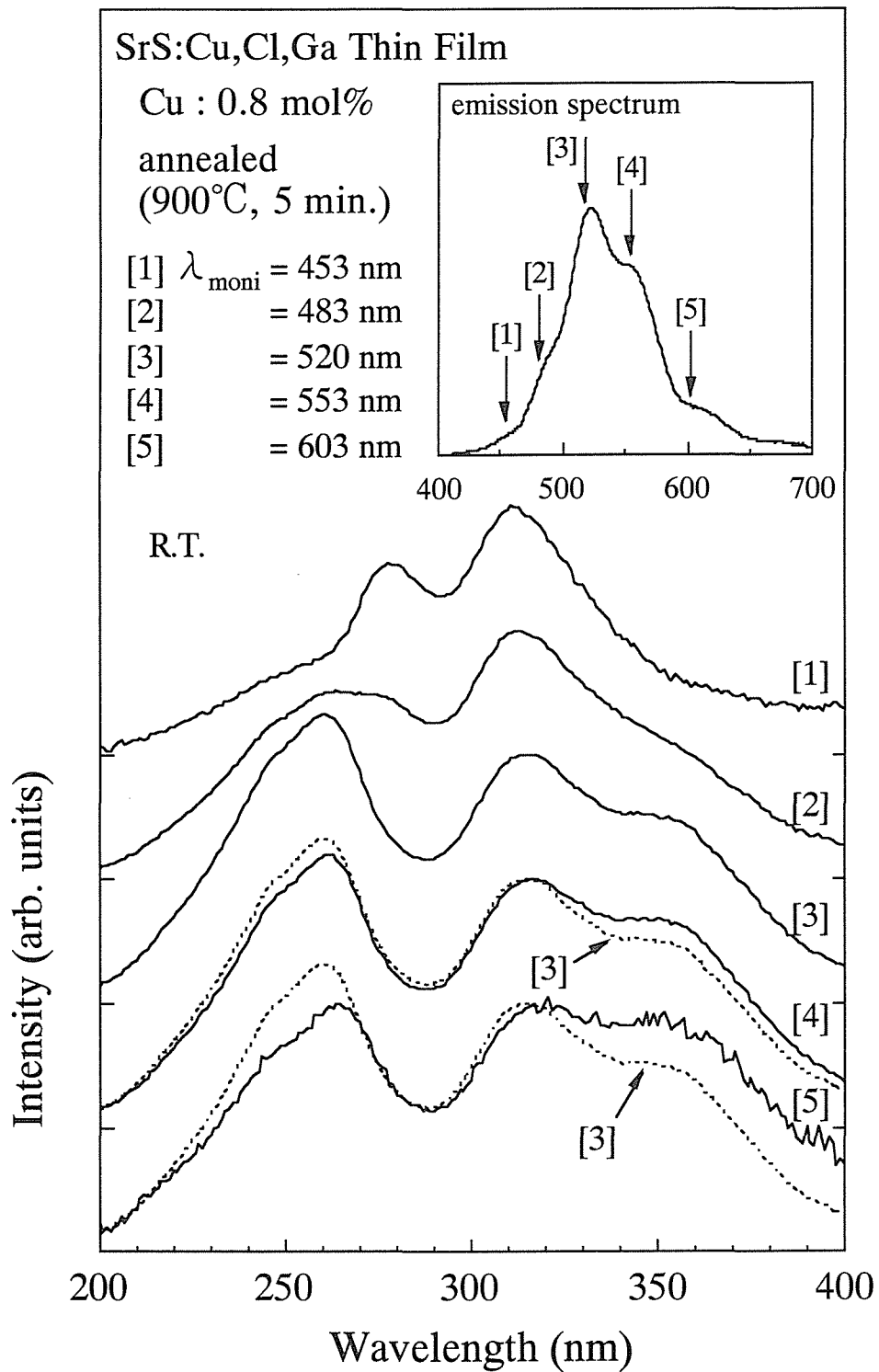


図 5-2-7 SrS:Cu,Cl,Ga (Cu : 0.8 mol%) 薄膜試料 (Ar 雰囲気中, 900°C で 5 分間の熱処理を行った) の PL 励起スペクトル. 測定は, 室温条件下にて, モニター波長を変化させることにより行った. すべての励起スペクトルは, 最大強度で規格化した. 挿入図は, 同試料の PL スペクトルであり, 矢印はモニター波長を示す.

長を長波長成分 (553 nm および 603 nm) に選択することにより、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心に起因した 360 nm 付近の励起帯が大きくなっていることがわかる。つまり、長波長側の発光成分は、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心が起源であると考えられる。

このように結晶場の異なる  $\text{Cu}^+$  発光中心が多数存在する原因として、先述したように、 $\text{Cu}^+$  イオンと  $\text{Sr}^{2+}$  イオンの価数の不一致や、それぞれのイオン半径の違い ( $\text{Sr}^{2+}$  : 1.18 Å、 $\text{Cu}^+$  : 0.77 Å) があげられる。また、薄膜試料が、粉末試料の場合と比較して、たくさんの発光ピークが出現するのは、薄膜試料の方が格子欠陥 (Sr 欠陥、S 欠陥) が多いため、周りの状態の異なる  $\text{Cu}^+$  発光中心や  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  発光中心が多く存在していることが原因であると考えられる。

#### 5-2-4. $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl}$ 薄膜の熱処理による結晶性と発光特性の改善

$\text{SrS}:\text{Cu}$  薄膜 EL 素子において、高輝度・高発光効率を得るためには、 $\text{SrS}:\text{Cu}$  発光層の成膜後に 700~900°C 程度の高温熱処理が必要であると報告されている。<sup>(5-4, 11~14)</sup>

本研究では、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl}$  薄膜を Ar 雰囲気中にて急加熱・急冷却熱処理 (RTA : Rapid Thermal Annealing) を行うことにより、青色の色純度と発光効率の改善を試みた。熱処理温度は 700 から 1100°C、熱処理時間は 10 sec. から 15 min. と変化させた。

最初に、熱処理温度を 900°C に固定し、熱処理時間を 10 sec. から 15 min. に変化させた場合について検討を行う。試料は、電子線蒸着法にて作製した  $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl},\text{Ga}$  薄膜を用いた。 $\text{Cu}$  濃度および  $\text{Ga}$  濃度は 0.2 mol% である。図 5-2-8 に X 線回折パターンの結果を示す。熱処理時間が 5 min. 以下の場合には、回折ピークに変化は見られなかった。しかし、10 min. 以上熱処理を行うことにより、29° 付近の (200) 面に起因するピークの強度が増加する。つまり、10 min. 以上の熱処理を行うことにより、結晶性が改善する。しかし、(200) 面に起因する回折ピークの半値幅に大きな変化は見られなかった。図 5-2-9 に、同じ薄膜試料における PL スペクトルを示す。励起波長は、 $\text{SrS}$  のバンド間励起に相当する 260 nm とした。比較として、熱処理を行っていない試料の PL スペクトルも示す。10 sec. から 5 min. の熱処理時間においては、PL スペクトルの発光ピークおよび形状はほとんど変化することなく、発光強度が熱処理時間の増加に伴い増加した。5 min. の熱処理を行っ

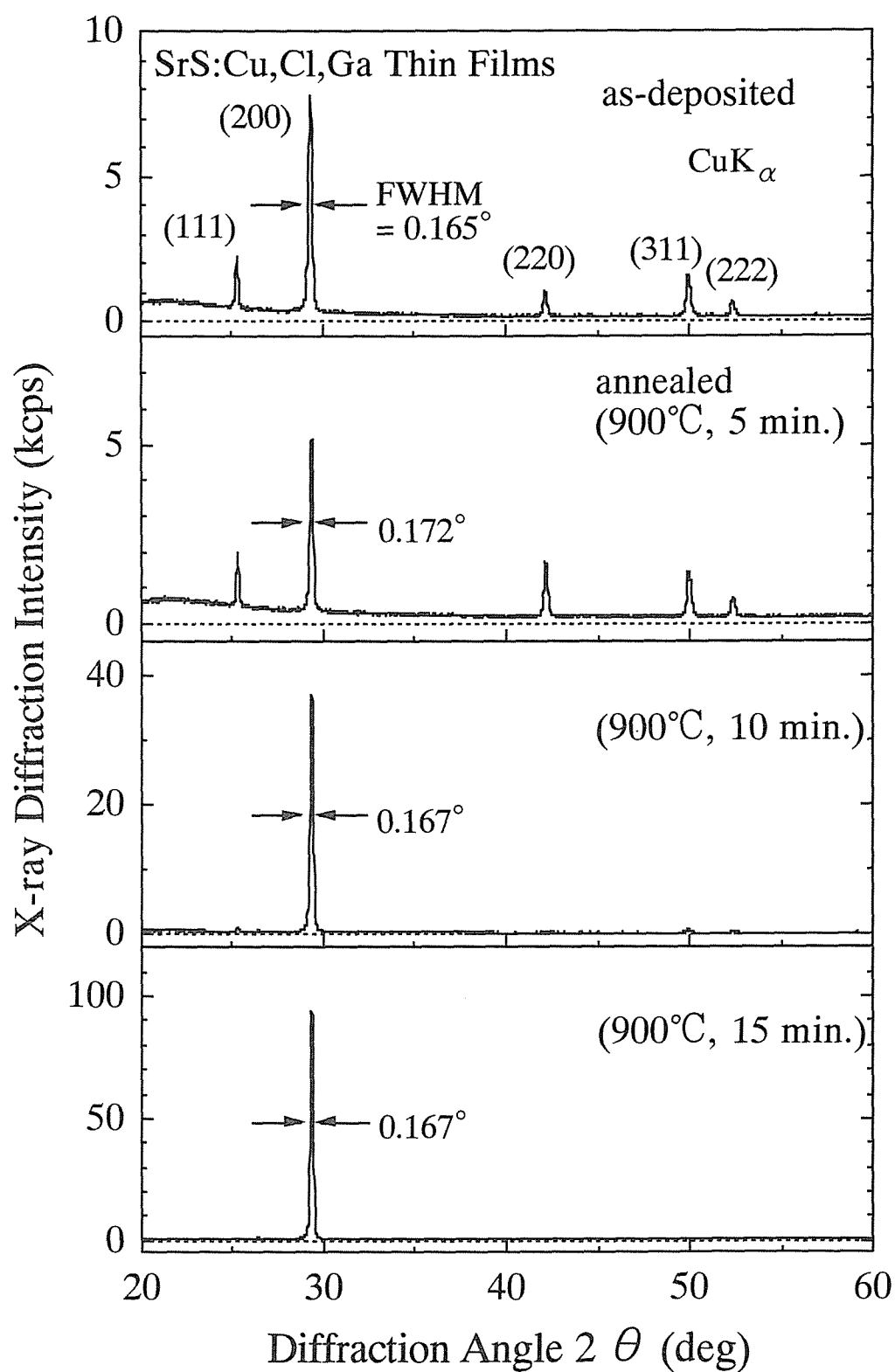


図 5-2-8 熱処理温度を 900°C にし、熱処理時間を変化させた場合の SrS:Cu,Cl,Ga 薄膜における X 線回折パターン。X 線源として CuK $\alpha$  を用いた。

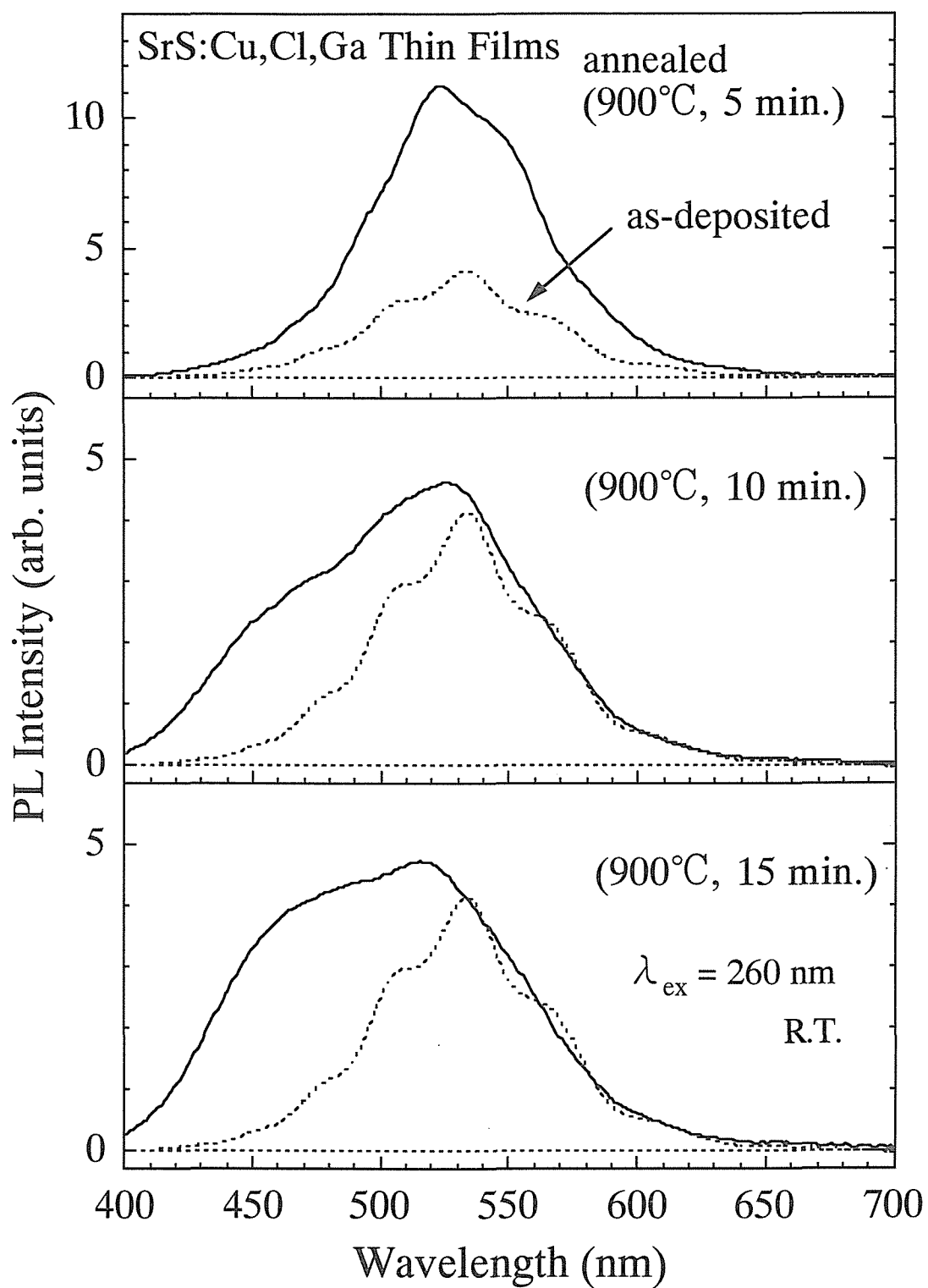


図 5-2-9 熱処理温度を 900°C にし，熱処理時間を変化させた場合の SrS:Cu,Cl,Ga 薄膜における PL スペクトル．励起波長は 260 nm とし，室温にて測定を行った．比較として，熱処理を行っていない試料の PL スペクトルも示す．

た試料の PL 強度は、熱処理を行わないものと比較して、約 2.5 倍増加する。一方、10 min. 以上の熱処理を行うことにより、500 nm 以下の短波長成分が増加する。図 5-2-10 に PL 励起スペクトルを示す。これらの励起スペクトルは 260 nm 付近の励起帯のピークにて規格化したものである。熱処理を行っていない薄膜では、 $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g})$  から  $3d^94s(^1E_g)$  の遷移に起因する励起帯は観測されない。しかし、5 min. の熱処理を行うことにより、310 nm 付近に  $\text{Cu}^+$  発光中心の励起帯が観測されるとともに、360 nm 付近に  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心に起因する励起帯が観測される。この結果は、薄膜中の  $\text{Cu}^+$  発光中心が拡散して、発光中心となっていることを示唆する。さらに、熱処理時間を 10 min.、15 min. と長くすることにより、310 nm 付近の励起帯の増加と、360 nm 付近の励起帯の減少が観測される。特に、15 min. の熱処理を行った場合には、360 nm 付近の励起帯がほとんど見られない。これは、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心が減少し、八面体対称性を有する  $\text{Cu}^+$  発光中心が生成されていることを示唆している。熱処理時間が 10 min. 以上の場合における青色発光成分の増加 (図 5-2-9 における PL スペクトル) と、八面体対称性を有する  $\text{Cu}^+$  発光中心に起因する 310 nm 付近の励起帯の増加は、非常に良く対応している。以上の結果より、熱処理温度が 900°C の場合には、10 min. 以上の熱処理時間により、結晶性の改善、ならびに  $\text{Cu}^+$  発光中心の拡散による均一化により、青色発光成分が増加するということがわかった。

次に、熱処理時間を 15 min. に固定し、熱処理温度を 700 から 1100°C に変化させた場合について検討を行う。試料は、電子線蒸着法により作製した  $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl},\text{Ga},\text{Ag}$  薄膜を用いた。 $\text{Cu}$  濃度、 $\text{Ga}$  濃度、および  $\text{Ag}$  濃度は 0.2 mol% である。図 5-2-11 に X 線回折パターンの結果を示す。熱処理を行うと、(200) 面に起因する XRD ピークの半値幅は変化しないが、ピーク強度は増加する。特に、熱処理温度を 900°C 以上にすることにより、ピーク強度の増加は顕著である。図 5-2-12 に同試料における PL スペクトルを示す。励起波長は 264 nm とした。比較として、熱処理を行っていない試料の PL スペクトルも示す。熱処理温度を上昇させることにより、発光強度が大きくなる。特に、1000°C 以上の熱処理を行うことにより、発光強度の増加とともに、青色発光成分の増加が見られる。図 5-2-13 に PL 励起スペクトルを示す。PL 励起スペクトルは、ピーク強度において規格化した。図 5-2-13 より、熱処理温度が 900°C 以下の領域においては、熱処理温度の上昇に伴い、

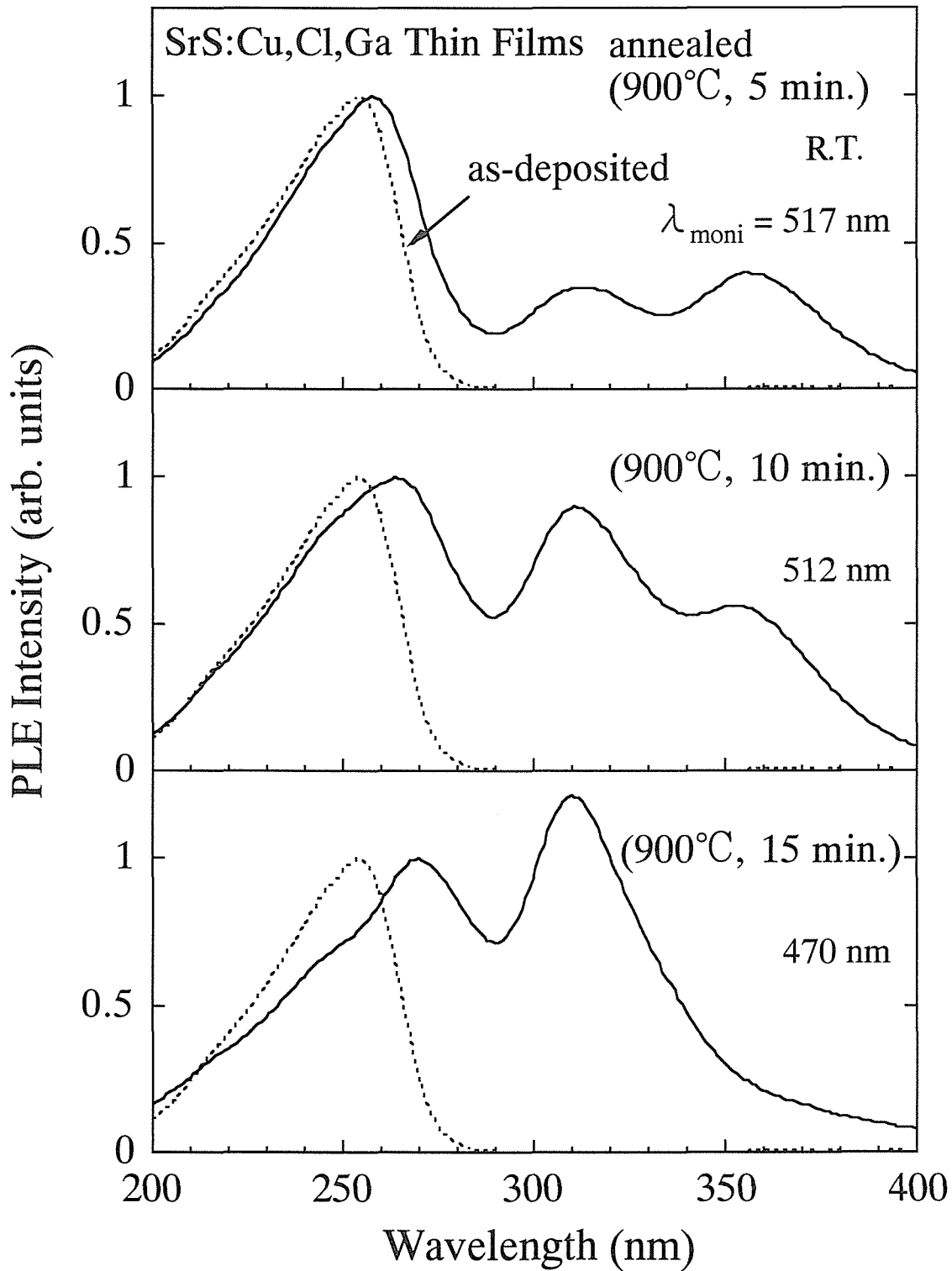


図 5-2-10 熱処理温度を 900°C にし，熱処理時間を変化させた場合の SrS:Cu,Cl,Ga 薄膜における PL 励起スペクトル．260 nm の励起帯のピークにて規格化した．比較として，熱処理を行っていない試料の PL スペクトルも示す．



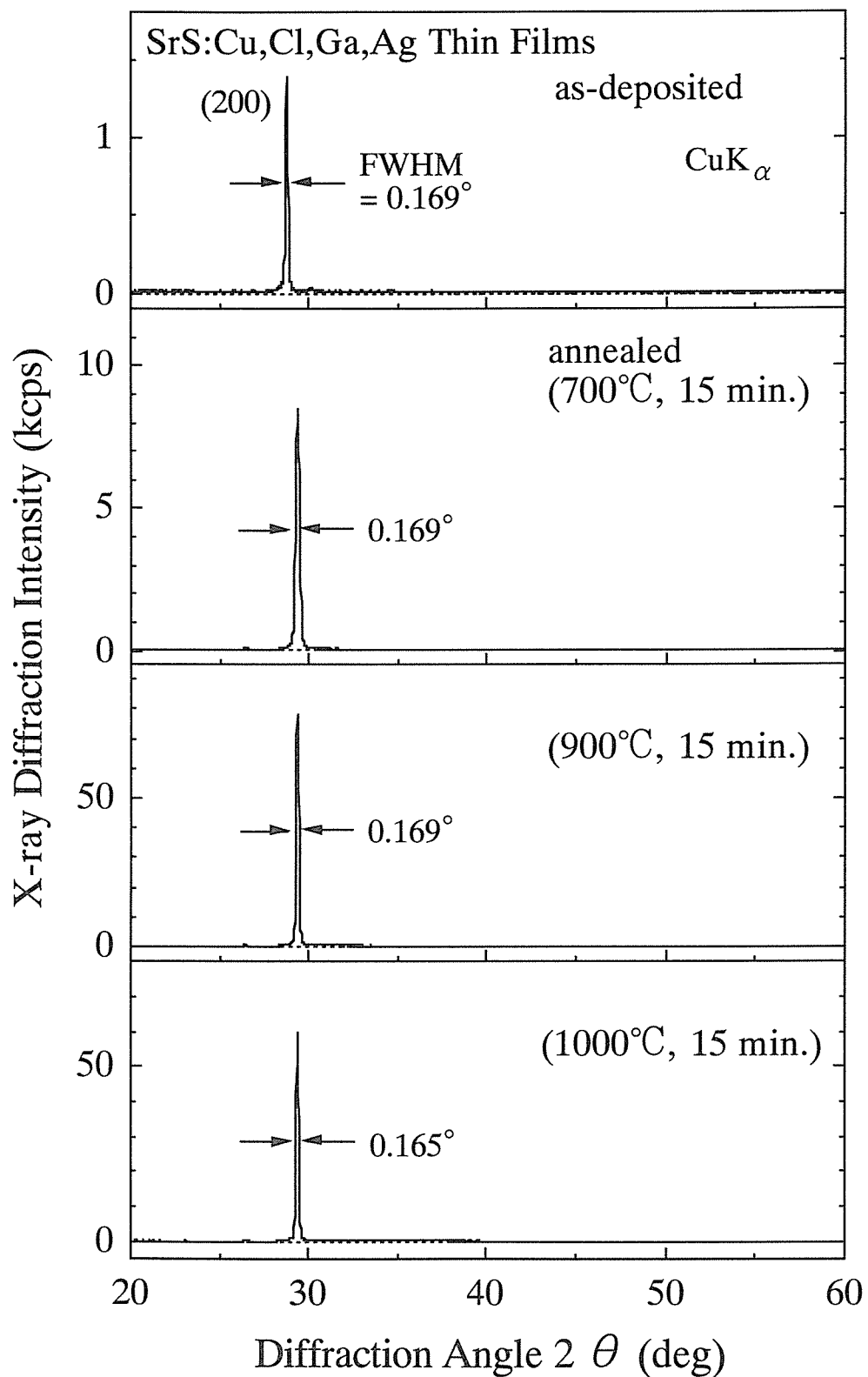


図 5-2-11 熱処理時間を 15 min. にし、熱処理温度を変化させた場合の SrS:Cu,Cl,Ga,Ag 薄膜における X 線回折パターン．X 線源として  $\text{CuK}_\alpha$  を用いた．

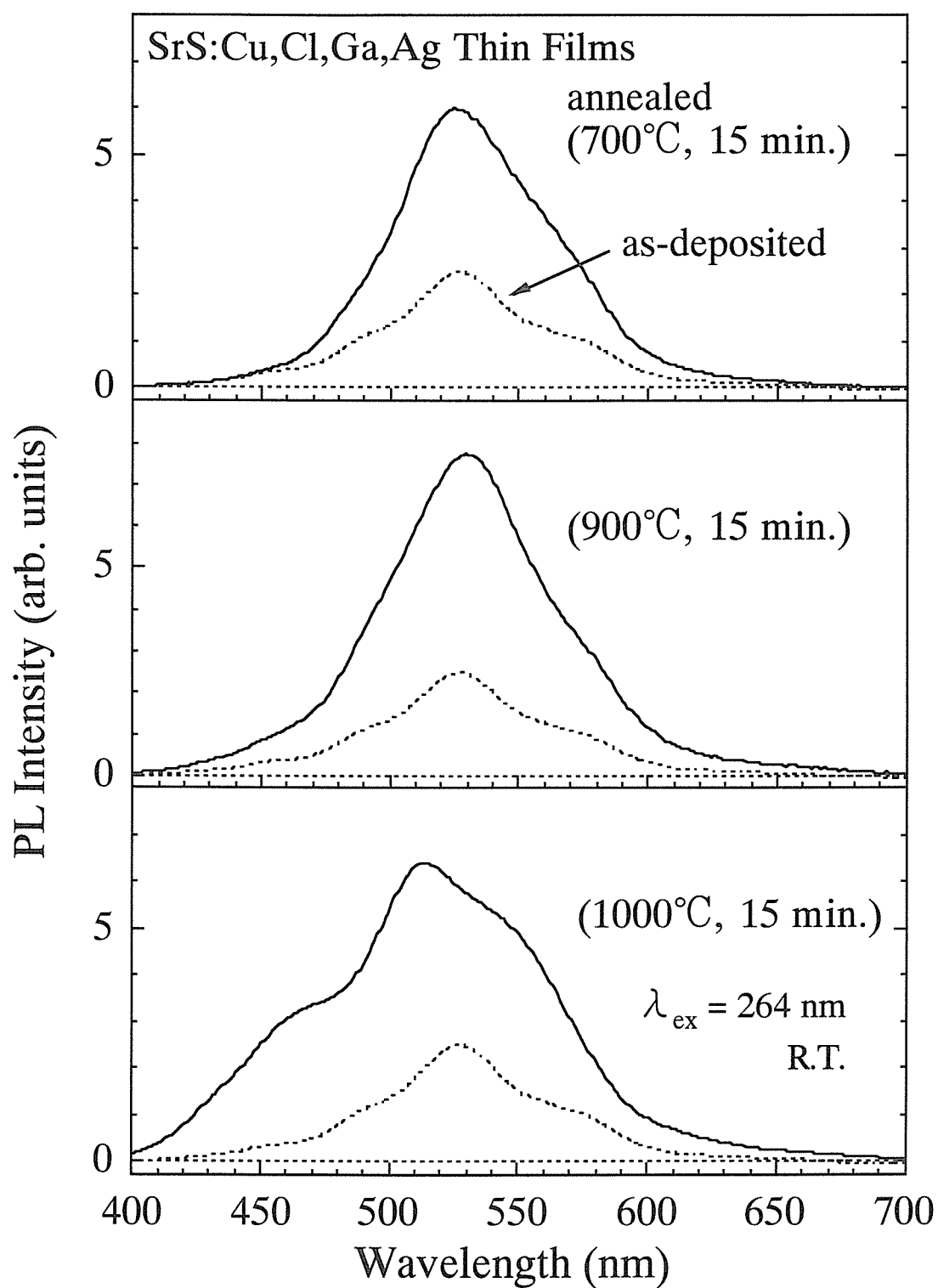


図 5-2-12 熱処理時間を 15 min. にし、熱処理温度を変化させた場合の SrS:Cu,Cl,Ga,Ag 薄膜における PL スペクトル。励起波長は 264 nm とし、室温にて測定を行った。比較として、熱処理を行っていない試料の PL スペクトルも示す。

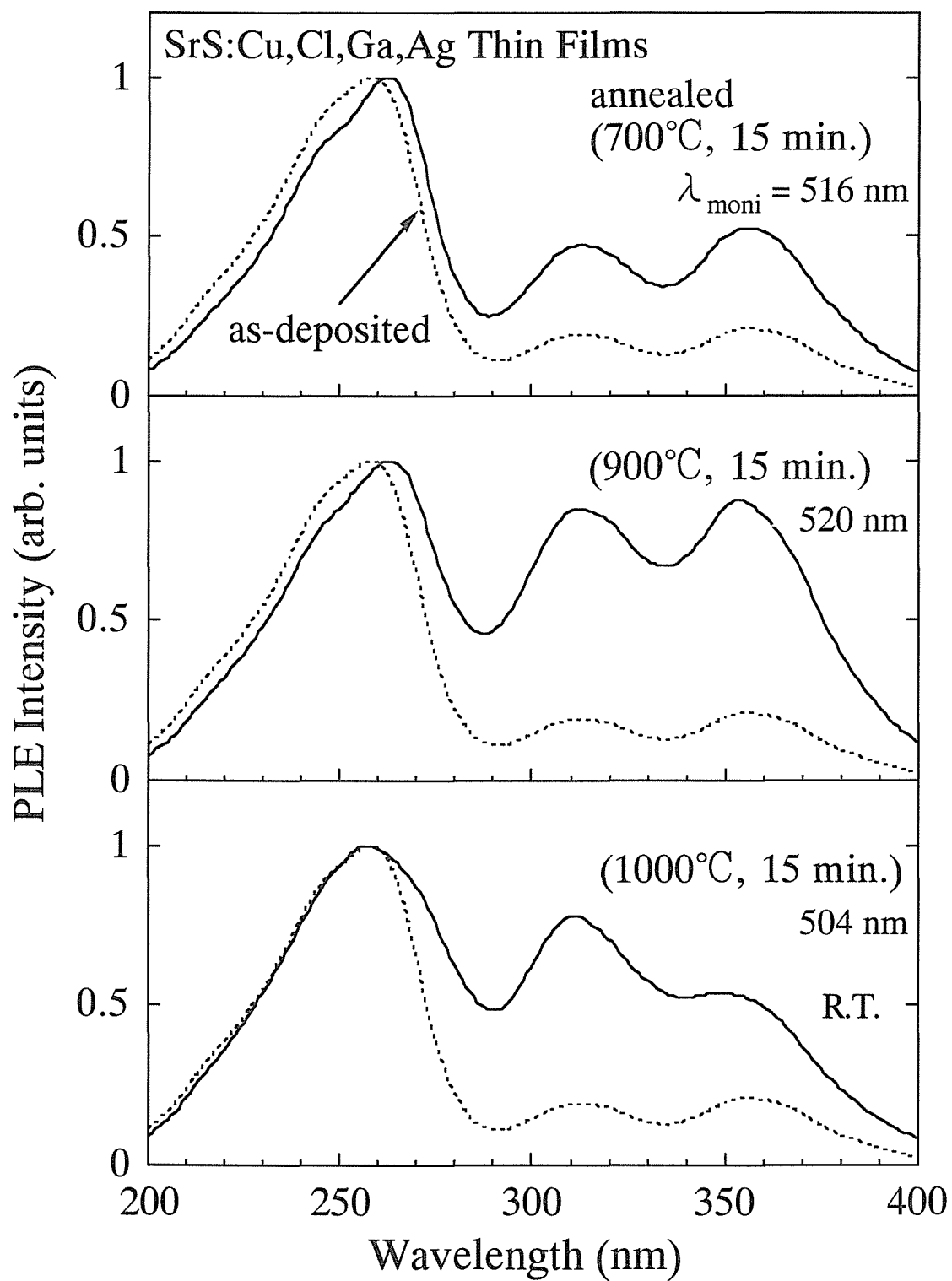


図 5-2-13 熱処理時間を 15 min. にし、熱処理温度を変化させた場合の SrS:Cu,Cl,Ga,Ag 薄膜における PL 励起スペクトル。比較として、熱処理を行っていない試料の PL 励起スペクトルも示す。

310 nm 付近および 360 nm 付近の励起帯が共に増加する。これに対して、1000°C 以上の熱処理を行うことにより、360 nm 付近の励起帯が減少し、310 nm 付近の励起帯が増加する。つまり、1000°C 以上の熱処理により、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心が減少し、青色発光を呈する  $\text{Cu}^+$  発光中心が生成されることがわかる。

## 5-2-5. まとめ

電子線蒸着法により  $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl}$  薄膜を作製した。蒸着源ペレット中の付活剤として  $\text{CuCl}$  を用い、 $\text{Cu}$  仕込み濃度を変化させて、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl}$  薄膜を作製した。 $\text{Cu}$  仕込み濃度が 0.1 mol% の場合には、約 500 nm をピークとするブロードな PL スペクトルが得られた。仕込み濃度を 0.2 mol% 以上にすることにより、発光強度は約 100 倍に増加するが、青色発光成分が減少した。つまり、 $\text{Cu}$  濃度の増加により  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心が多数生成されていることが示唆された。また、 $\text{Cu}$  を高濃度添加した場合の PL スペクトルは、幾つかのスペクトルにより構成され、400~500 nm の発光成分 (青色発光成分) は、八面体対称性を有する  $\text{Cu}^+$  発光中心に起因し、また、500 nm より長波長側の発光成分は、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心に起因する発光であることがわかった。

青色の色純度と発光効率の改善のために、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl}$  薄膜を  $\text{Ar}$  雰囲気中にて急加熱・急冷却熱処理を行った。熱処理温度を 1000°C 以上、熱処理時間を 10 分以上に設定することにより、結晶性の改善と、薄膜中の  $\text{Cu}^+$  発光中心の拡散による青色発光成分の増加と発光効率の改善が見られた。しかし、青色 EL 材料としては、まだ十分な青色の色純度ではなく、更なる改善が要求される。

## 5-3. 原料交互供給型ホットウォール蒸着法による SrS:Cu 薄膜 EL 素子の作製

### 5-3-1. SrS:Cu,Cl 薄膜の作製

SrS:Cu,Cl 薄膜を原料交互供給型ホットウォール蒸着法により作製した。ホットウォール蒸着法は、原材料を独立に制御することができるため、異なる蒸気圧の原材料を安定に供給することができる。また、ウォール内に供給する原料蒸気を閉じ込め、この蒸気の閉じ込め効果により、成長基板上的蒸気圧は他の真空蒸着法の場合よりも高く、熱平衡状態に近い薄膜成長を行うことが可能である。3-4 節において、SrS:Cu 粉末蛍光体において、Cu<sup>+</sup> 発光中心の青色発光を得るには、Cu 濃度が重要であることを示した。また、5-2 節で、一般的な真空蒸着法である電子線蒸着法により作製した SrS:Cu 薄膜では、周りの状態の異なる Cu<sup>+</sup> 発光中心の生成により、発光色が緑白色を呈した。原料交互供給型ホットウォール蒸着法は、先述のような特長を活かして、結晶性の良い母体の生成と、Cu<sup>+</sup> 発光中心の厳密な濃度制御と均一化が可能であると考えられる。

図 5-3-1 に原料交互供給型ホットウォール蒸着装置の概略図を示す。図に示すように、原料となる Sr、S、および CuCl を供給するために 3 つのウォールを設け、石英基板を各ウォール上を交互に一定時間滞在させることにより SrS:Cu,Cl 薄膜を成長させた。結晶性の良い薄膜を得るために、成長基板を各ウォール上に滞在させる時間ならびに移動サイクルを変化させた。なお、S については真空槽外部に S タンクを設け、そこから S 蒸気を供給した。各ウォールの温度と基板の各ウォール上における滞在時間ならびに各ウォールへの移動サイクルは表 5-3-1 のように定めた。Cu 濃度は、CuCl のウォール内温度と移動サイクルにより制御した。成長基板の移動を、Sample A の方を例にして説明すると、図 5-3-2 に示すように、

[Sr(1 sec.) → S(5 sec.) → Sr(1 sec.) → S(5 sec.) → … (合計 9 サイクル) → CuCl (1 sec.)]

を 1 周期 (55 sec.) とし、以後この周期で繰り返し、4 時間の成膜を行った。Sample B は、CuCl のウォール内温度を 20℃ 高くし、成長基板の CuCl ウォール上への滞在頻度を 3 倍にした。つまり、Sample B の方が Cu 濃度が高くなるように設定を行っている。成膜中の

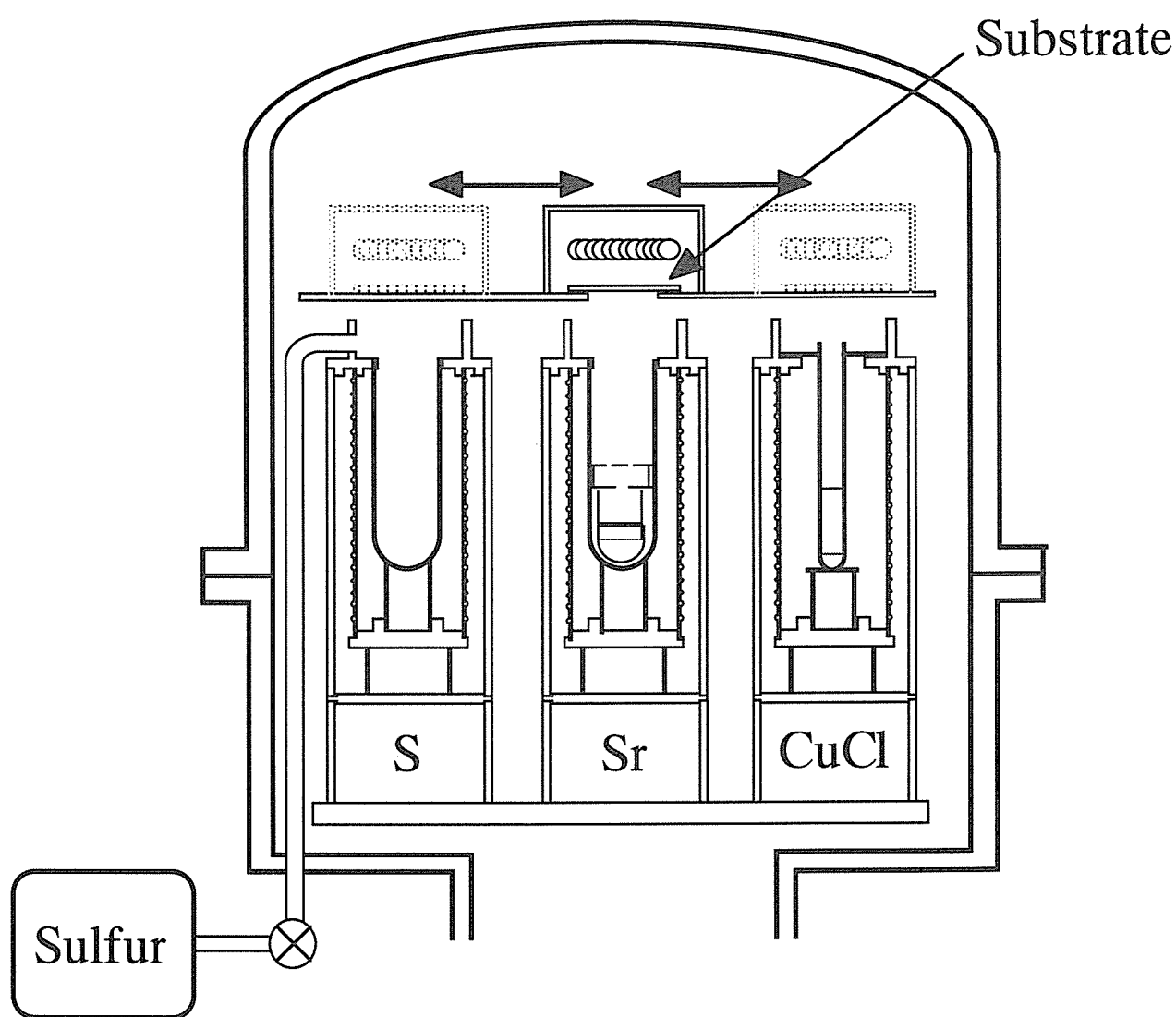


図 5-3-1 原料交互供給型ホットウォール蒸着装置の概略図

表 5-3-1 各ウォールの温度と基板の各ウォール上における滞在時間ならびに各ウォールへの移動サイクル

### Sample A

Source material	Sr	S	CuCl
Cell temperature (°C)	630	550	220
Exposure time (sec.)	1	5	1
Repetition frequency (1/cycle)	9	9	1

### Sample B

Source material	Sr	S	CuCl
Cell temperature (°C)	630	550	240
Exposure time (sec.)	2	5	1
Repetition frequency (1/cycle)	3	3	1

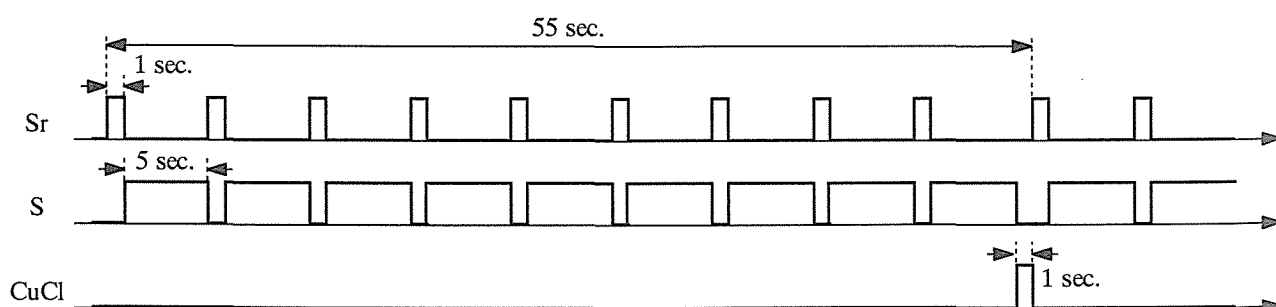


図 5-3-2 成長基板の各ウォールへの移動サイクル (1 周期)

基板温度は 600°C とし、成膜後に真空中にて 650°C で 30 分間熱処理を行った。

### 5-3-2. SrS:Cu,Cl 薄膜の結晶性

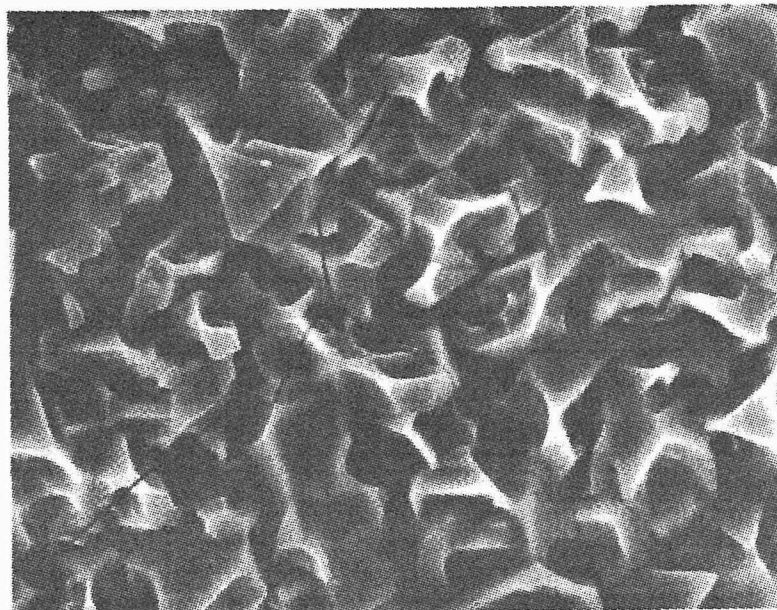
図 5-3-3 にホットウォール蒸着法により得られた SrS:Cu,Cl 薄膜 (Sample B) の SEM (Scanning Electron Microscope) 像 [(a) Top View と (b) Side View] を示す。図 5-3-3 より、SrS:Cu,Cl 薄膜は 0.5~1.0  $\mu\text{m}$  程度の大きな粒子により構成されており、膜厚は約 1.5  $\mu\text{m}$  であることがわかる。また、薄膜の成長初期によく見られるデッドレイヤーはほとんど見られない。しかし、薄膜表面に凹凸が見られる。

図 5-3-4 に同薄膜試料の X 線回折パターンの結果を示す。SrS の rocksalt 構造の (111)、(200)、(220)、(311)、および (222) 面に起因する回折ピークが観測される。これらの回折ピークの中で、29° 付近に見られる (200) 面に起因する回折ピークが最も大きい。つまり、得られた薄膜は  $\langle 100 \rangle$  軸に配向している。また、(200) 面に起因する回折ピークの半値幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) は 0.14° であった。この値は、電子線蒸着法により作製した SrS:Cu,Cl 薄膜の X 線回折 (図 5-2-3) の結果よりも小さい。つまり、ホットウォール蒸着法により作製した SrS:Cu,Cl 薄膜は、電子線蒸着法の薄膜よりも結晶性が良いということが示唆される。

### 5-3-3. SrS:Cu,Cl 薄膜の PL 特性

図 5-3-5 に SrS:Cu,Cl 薄膜の室温条件下における PL (Photoluminescence) スペクトルを示す。励起波長は、270 nm、310 nm、350 nm、および 370 nm と変化させた。270 nm は SrS 母体のバンド間励起、310 nm は  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g})$  から  $3d^94s(^3E_g)$  の直接励起、350 nm および 370 nm は  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合発光中心の  $3d^{10}(^1A_{1g})$  から  $3d^94s(^3E_g)$  に励起した場合である。なお、すべてのスペクトルはピーク強度において規格化している。表 5-3-2 に、Sample A および B における各励起波長に対するピーク波長をまとめる。Sample A のスペクトルを見ると、270 nm および 310 nm 励起の場合には、ピーク波長は約 430 nm である。これは、これまで報告されている SrS 中の  $\text{Cu}^+$  発光中心の発光ピークよりも短波長側である。また、350 nm の励起波長の場合には、530 nm にも発光帯が観測される。一方、





(a) Top View



(b) Side View

1.5  $\mu\text{m}$

図 5-3-3 SrS:Cu,Cl 薄膜 (Sample B) の SEM 像 [(a) Top View と (b) Side View]

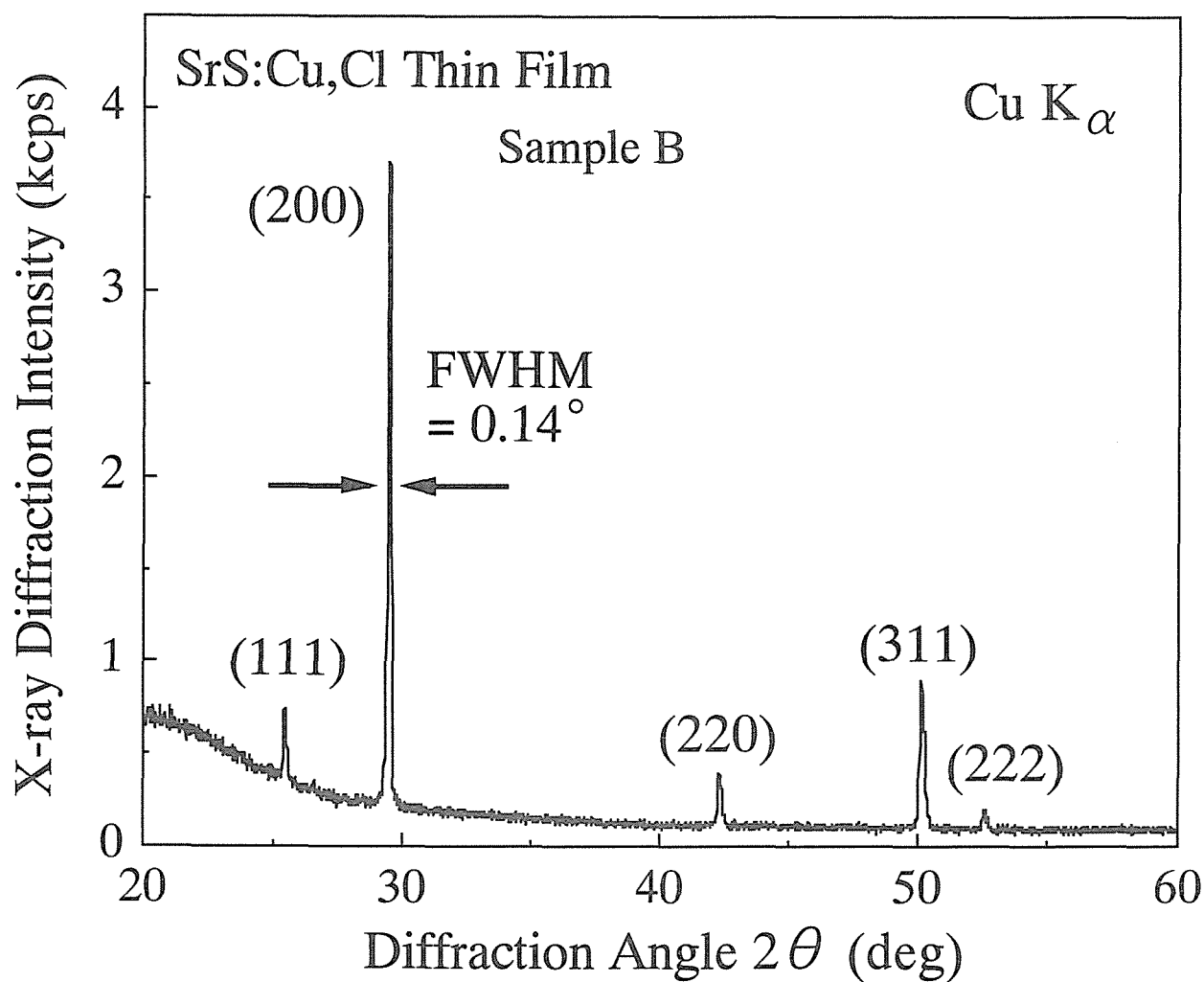


図 5-3-4 SrS:Cu,Cl 薄膜 (Sample B) の X 線回折パターン．X 線源には CuK $\alpha$  を用いた．

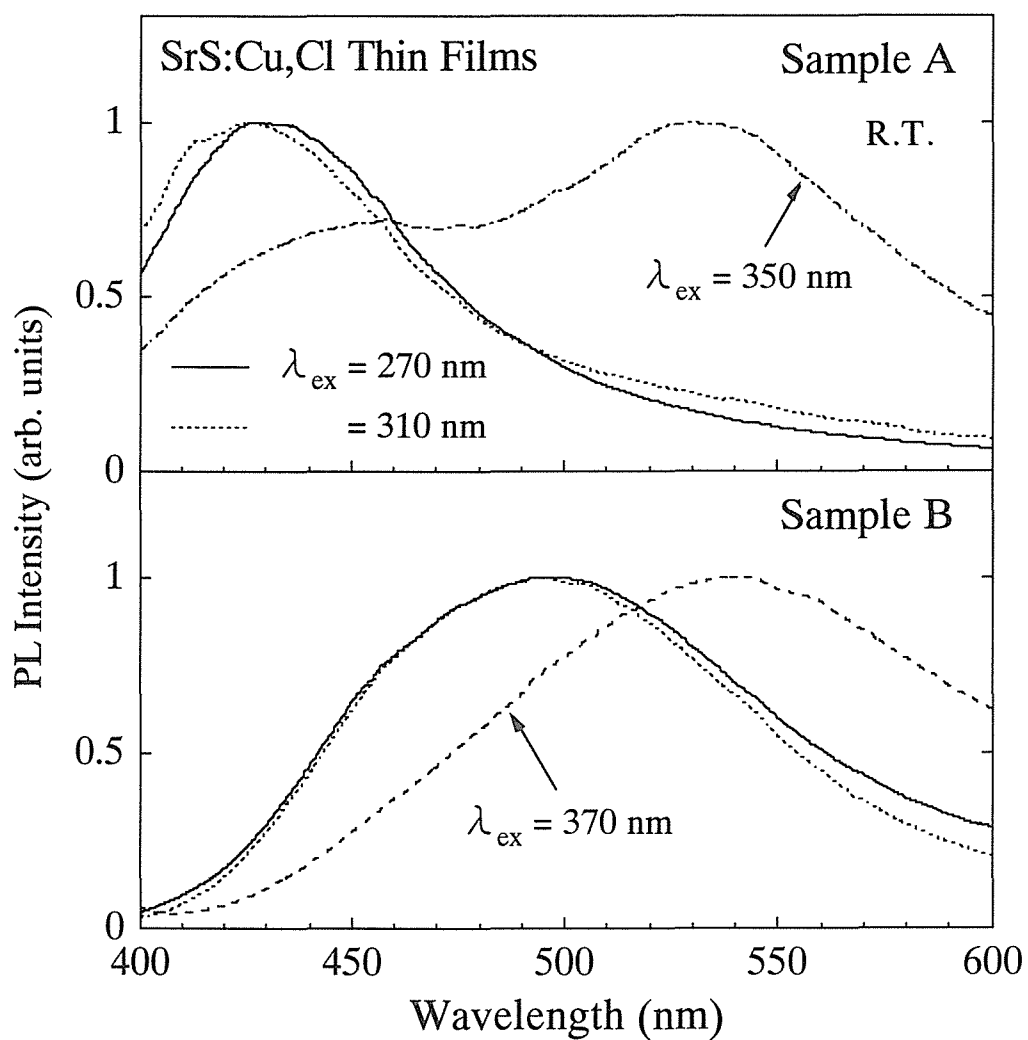


図 5-3-5 成膜条件を変化させて作製した SrS:Cu,Cl 薄膜の PL スペクトル．励起波長を，270 nm，310 nm，350 nm，および 370 nm と変化させた．本測定は室温条件下にて行った．

表 5-3-2 PL ピーク波長

	Peak Wavelength ( $\lambda_{\text{ex}} = 270, 310 \text{ nm}$ )	Peak Wavelength ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ or } 370 \text{ nm}$ )
Sample A	430 nm	450 + 530 nm
Sample B	490 nm	540 nm
Type of Cu <sup>+</sup>	monomer Cu <sup>+</sup> $3d^9 4s(^3E_g) \rightarrow 3d^{10}(^1A_{1g})$	aggregated Cu <sup>+</sup>

Sample B の場合には、270 nm および 310 nm 励起の場合には 490 nm に、350 nm 励起の場合には 540 nm にピークが観測される。いずれの薄膜試料においても、短波長成分の発光帯は、八面体対称性の保たれた  $\text{Cu}^+$  発光中心 (monomer  $\text{Cu}^+$ ) に起因し、長波長成分の発光帯は、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心 (aggregated  $\text{Cu}^+$ ) に起因すると考えられる。Sample B の試料における Cu 濃度を、図 3-4-1 における Cu の添加濃度を変化させた粉末試料の PL スペクトルの発光ピーク波長と比較することにより見積もると、約 0.5 mol% であると推測される。一方、発光強度に関しては、310 nm 励起の  $\text{Cu}^+$  発光中心の直接励起の場合には、Sample B の発光が Sample A よりも約 800 倍強かった。

図 5-3-6 に室温および 77 K 条件下における PL 励起スペクトルを示す。図中の PL 励起スペクトルは、ピーク強度において規格化を行っている。これを見ると、Sample A は室温および 77 K のいずれの場合においても、約 270 nm 付近にピークを持つ SrS 母体のバンド間励起に対応する励起帯のみ観測され、 $\text{Cu}^+$  発光中心の直接励起帯はほとんど観測されない。これに対して、Sample B の場合には、285 nm 付近に  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $[3d^{10}(^1A_{1g})-3d^94s(^1T_{2g})]$ 、310 nm 付近に  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $[3d^{10}(^1A_{1g})-3d^94s(^1E_g)]$  に対応した直接励起帯が観測される。つまり、Sample B の方が、 $\text{Cu}^+$  発光中心の取り込み量が多いということが示唆される。また、Sample B の試料において、310 nm より長波長側の成分はあまり観測されない。つまり、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心はあまり生成されていないと推測される。

PL および PL 励起スペクトルの結果より、ホットウォール蒸着法において、CuCl のウォール温度と移動サイクルを変化させることにより、Cu を薄膜中に均一に、かつ付活量の制御ができ、青色発光を呈する八面体対称性の保たれた  $\text{Cu}^+$  発光中心 (monomer  $\text{Cu}^+$ ) を多数生成させることが可能である。

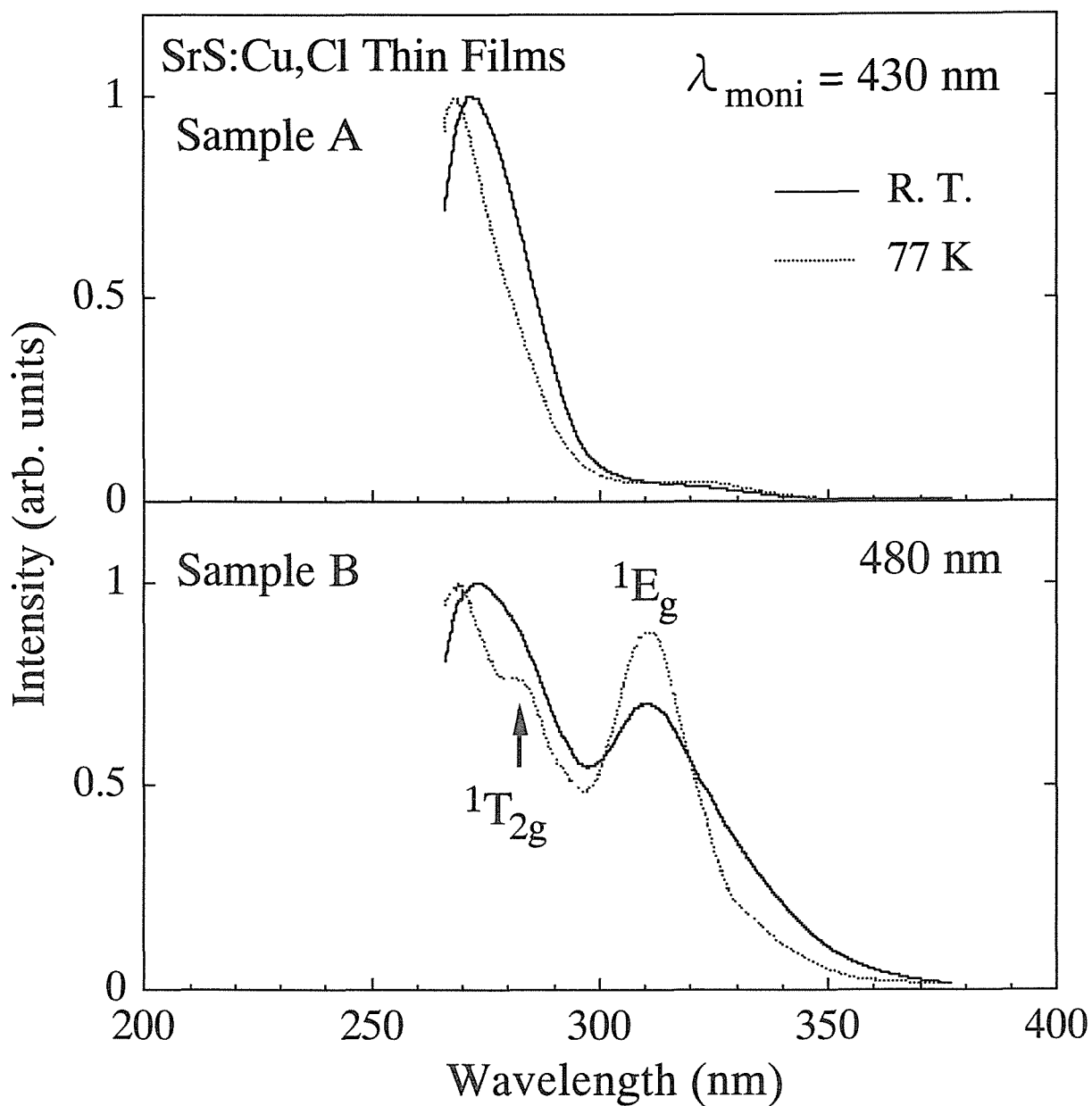


図 5-3-6 成膜条件を変化させた SrS:Cu,Cl 薄膜の PL 励起スペクトル．本測定は，室温および 77 K 条件下にて行った．

#### 5-3-4. SrS:Cu,Cl 薄膜 EL 素子

原料交互供給型ホットウォール蒸着法により作製した SrS:Cu,Cl 薄膜を用いて、図 5-3-7 に示すような構造を持つ SrS:Cu,Cl 薄膜 EL 素子を作製した。ITO 透明電極 (100 nm)、第一および第二絶縁層 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ : 0.2~0.3  $\mu\text{m}$ ) はスパッタ法により作製した。

図 5-3-8 に発光層を Sample B の条件にて作製した場合の EL 素子における輝度 (L)、発光効率 ( $\eta$ )、および移動電荷量 ( $\Delta Q$ ) の印加電圧 (V) 依存性を示す。しきい電圧 ( $V_{th}$ ) は約 150 V である。図より、輝度は移動電荷量の立ち上がりとはほぼ対応するように増加し、最高輝度 100  $\text{cd/m}^2$ 、発光効率 0.1  $\text{lm/W}$  (駆動電圧  $V_{th} + 100$  [V]、駆動周波数 1 kHz) を示した。図 5-3-9 に同素子の EL スペクトルを示す。これを見ると、SrS:Cu 薄膜 EL 素子 (Sample B) は、ピーク波長が 486 nm で長波長側に裾を持つ青白色発光を呈していることがわかる。図 5-3-5 の PL スペクトルより、得られた EL 発光は、八面体対称性を有する  $\text{Cu}^+$  発光中心に起因する発光 (490 nm の発光) と  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心に起因する発光 (540 nm の発光) の合成であるといえる。一方、EL スペクトルに対応する CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 色度座標値は (0.19, 0.28) であった。この値は、Sun らの SrS:Cu,F 薄膜 EL 素子の CIE 色度座標 (0.15, 0.23) よりも若干青色の色純度に劣る。これは、EL スペクトルにおける長波長側の裾の成分によると考えられる。

図 5-3-10 に同薄膜 EL 素子に台形波パルス電圧 (100 Hz) を印加した場合の発光波形  $L(t)$  と電流波形  $i(t)$  を示す。発光波形を見ると、印加電圧の立ち上がりに見られる強い発光 (Leading Peak) と立ち下がりに見られる弱い発光 (Trailing Peak) が観測される。しかも、Trailing Peak は SrS:Ce 薄膜 EL 素子の発光波形とは異なり 2 つのピークが見られる。<sup>(5-15)</sup> 一方、電流波形を見ると、素子のターンオン時に、急峻なピークが観測され、この伝導電流により、EL 素子は発光していることがわかる。また、印加電圧の立ち下がり (Trailing Edge) の場合にも素子間に伝導電流が流れていることがわかる。立ち下がり開始直後の伝導電流は、SrS:Ce 薄膜 EL 素子においても観測され、<sup>(5-15)</sup> その電流により最初の Trailing Peak が観測される。Leading Peak ならびに Trailing Peak は  $\text{Cu}^+$  発光中心の発光によるものであるが、最初の Trailing Peak は、ホットエレクトロンのエネルギーにより励起された  $\text{Cu}^+$  発光中心の  $3d^94s$  励起準位に存在する電子が SrS の伝導帯に放出されて  $\text{Cu}^{2+}$  に

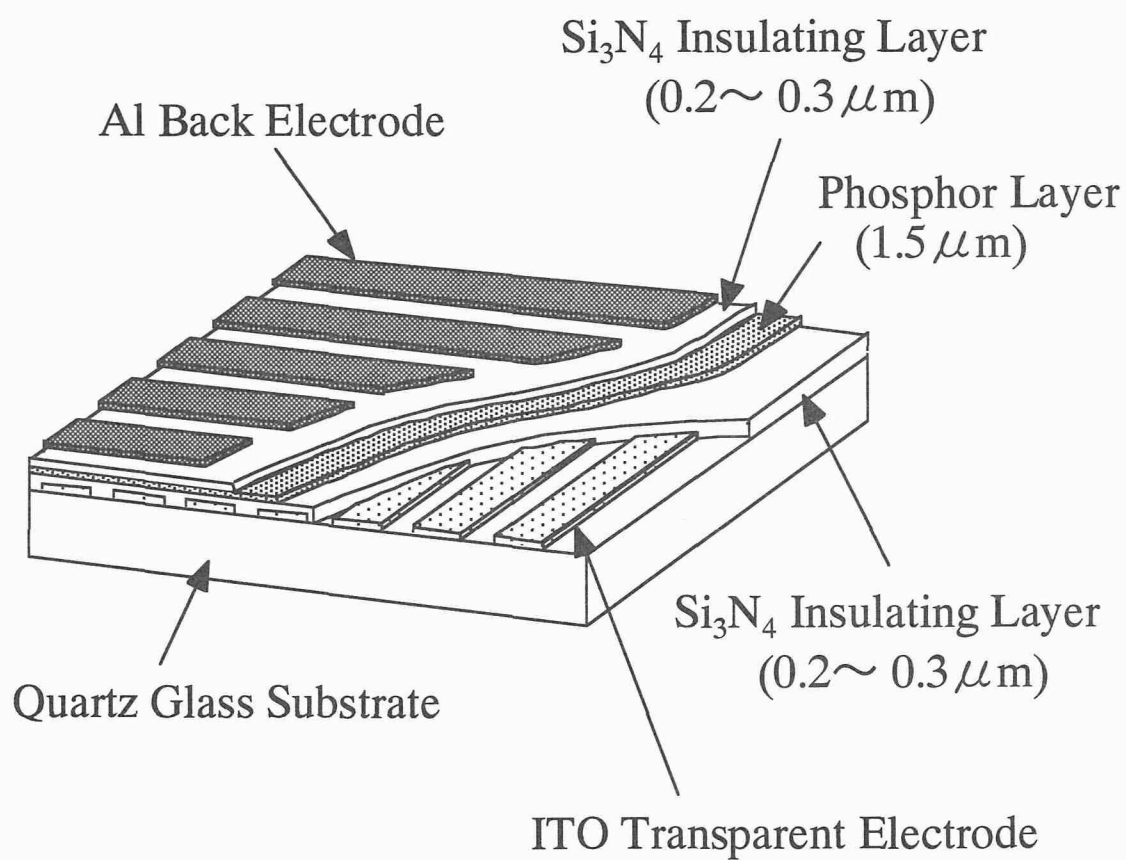


图 5-3-7 SrS:Cu,Cl 薄膜 EL 素子構造

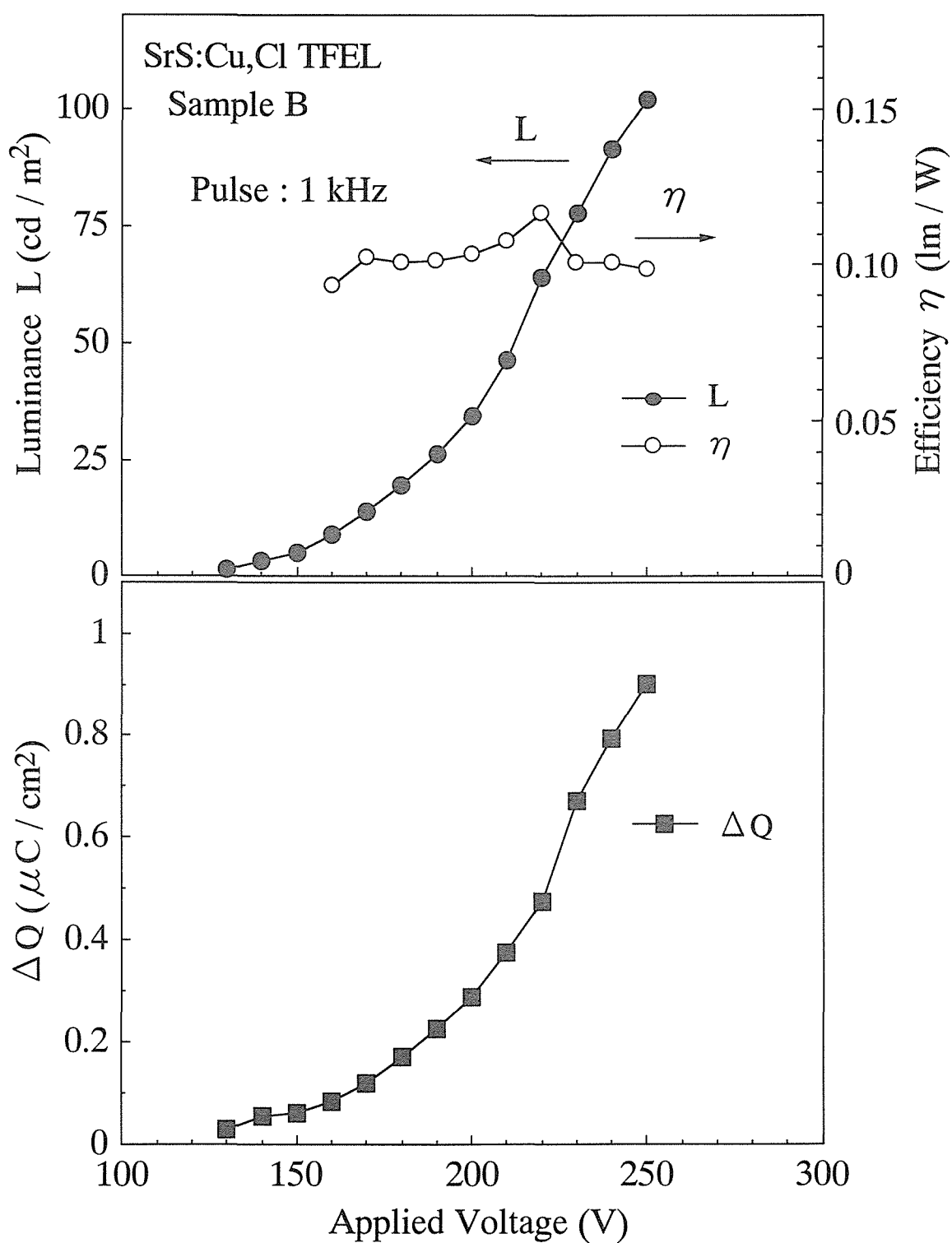


図 5-3-8 SrS:Cu,Cl 薄膜 EL 素子における輝度－印加電圧 (L-V) 特性，発光効率－印加電圧 ( $\eta$ -V) 特性，および移動電荷量－印加電圧 ( $\Delta Q$ -V) 特性．1 kHz のパルス波電圧により駆動した．発光層に Sample B を用いた場合の EL 素子である．



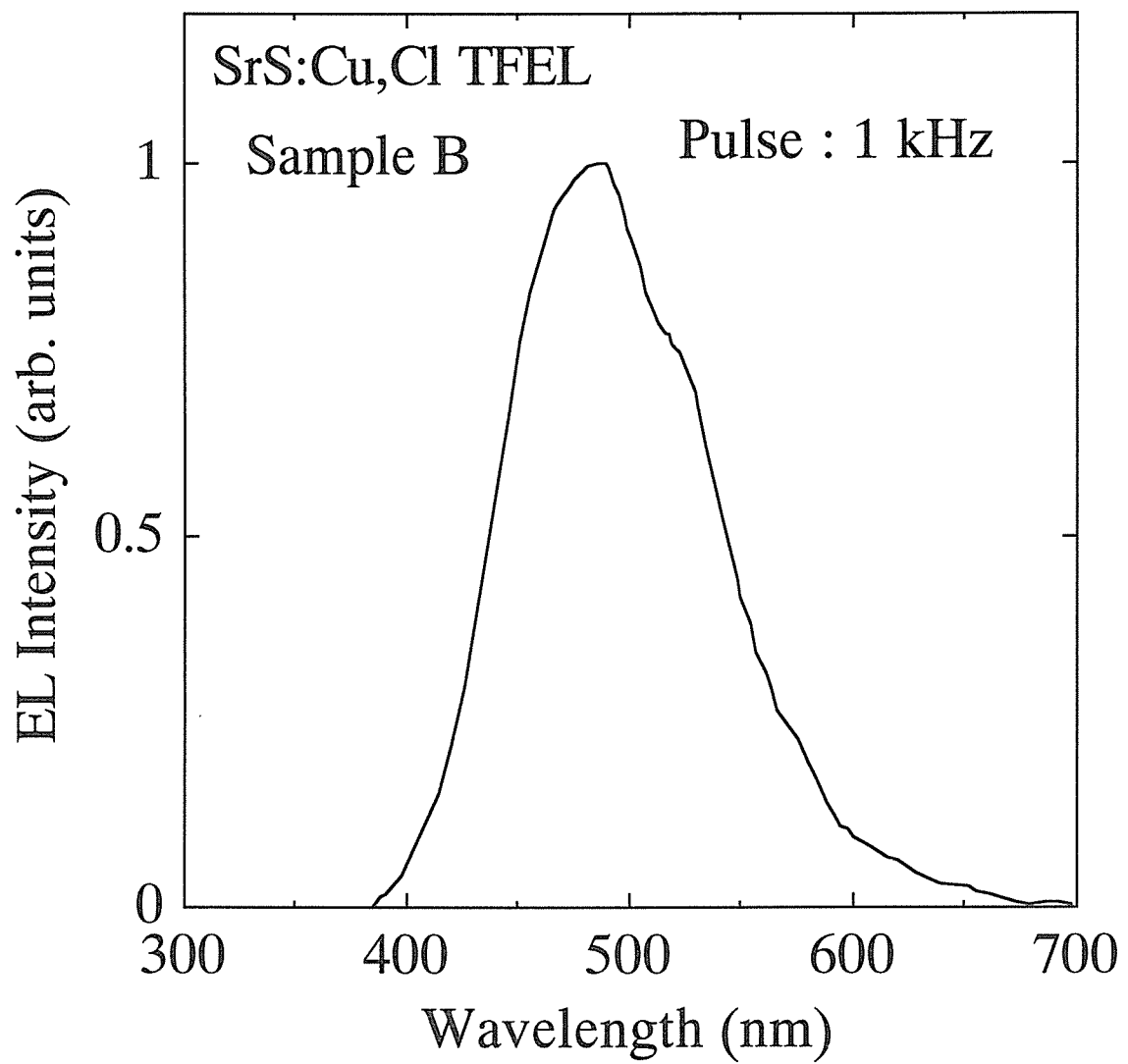


図 5-3-9 SrS:Cu,Cl 薄膜 EL 素子の EL スペクトル．発光層に Sample B を用いた場合の EL 素子である．

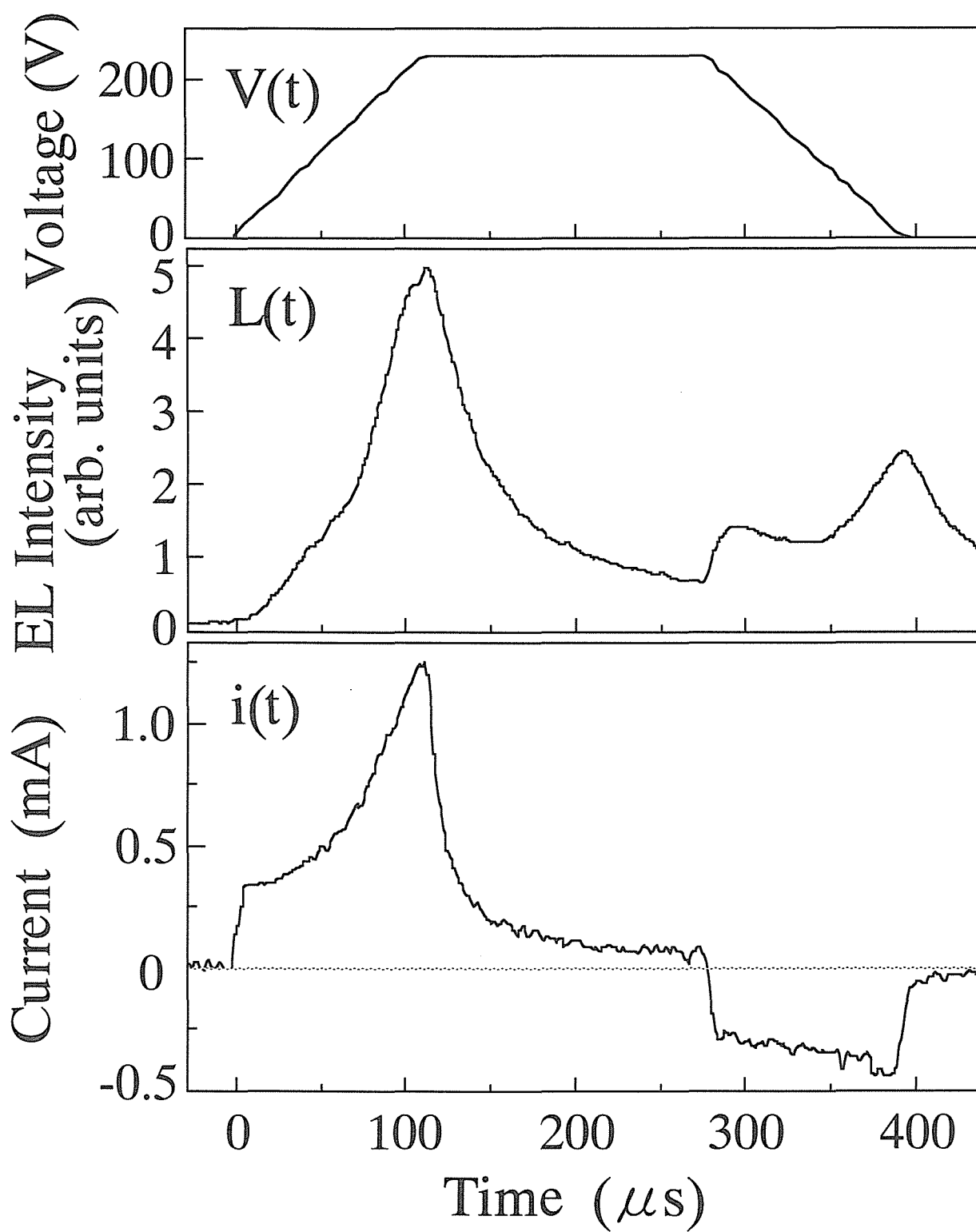


図 5-3-10 SrS:Cu,Cl 薄膜 EL 素子における発光波形  $L(t)$  および電流波形  $i(t)$ . 100 Hz の台形波パルス電圧により駆動した. 発光層に Sample B を用いた場合の EL 素子である.

イオン化し、そのイオン化した  $\text{Cu}^{2+}$  が再び電子を捕獲することにより生じる発光であると考えられる。一方、2 つめの Trailing Peak は、発光層と絶縁層の界面に存在する欠陥準位に捕獲された電子の緩和が起源であると考えられる。

### 5-3-5. まとめ

原料交互供給型ホットウォール蒸着法により、 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl}$  薄膜 EL 素子の作製を行った。ホットウォール蒸着法を採用することにより、高品質な  $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl}$  薄膜が得られた。また、 $\text{CuCl}$  のウォール温度と移動サイクルを制御することにより、 $\text{Cu}^+$  発光中心を  $\text{SrS}$  母体中に均一に付活することができ、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心の生成を抑制し、青色発光を呈する八面体対称性の保たれた  $\text{Cu}^+$  発光中心を多数生成させることができた。 $\text{SrS}:\text{Cu},\text{Cl}$  薄膜 EL 素子において、最高輝度  $100 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $0.1 \text{ lm/W}$  ( $1 \text{ kHz}$  のパルス波電圧により駆動)を示した。また、CIE 色度座標は  $(0.19, 0.28)$  が得られた。

## 5-4. 考察 - 青色の色純度に優れた EL 素子の作製 -

5-2 節において電子線蒸着法、5-3 節において原料交互供給型ホットウォール蒸着法により SrS:Cu 薄膜を作製したが、発光色が全く異なる薄膜が得られた。前者は緑白色、後者は青白色発光であった。本節では、青色の色純度に優れた SrS:Cu 薄膜 EL 素子を作製するためには、どのような成膜方法および条件が適切であるのかについて考察を行う。

SrS:Cu において青色を呈するためには、SrS 母体中に Cu を八面体対称性の保たれた  $\text{Cu}^+$  発光中心として付活する必要がある。しかし、 $\text{Cu}^+$  のイオン半径 ( $0.77 \text{ \AA}$ ) は置換サイトの  $\text{Sr}^{2+}$  のイオン半径 ( $1.18 \text{ \AA}$ ) よりも小さいため、容易に  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心を形成し、発光色のレッドシフトが生ずる。このような複合中心の生成を抑制する一つの方法は、先にも述べたように Cu 発光中心の厳密な濃度制御を行うことである。Cu の過剰な添加は、 $\text{Cu}^+$  発光中心の近接化が生ずる可能性を高くする。電子線蒸着法による成膜では、Cu 発光中心の濃度は、ペレット中の仕込み濃度により決まる。しかし、薄膜中への  $\text{Cu}^+$  発光中心の均一な付活は容易ではなく、均一化のためには成膜後の高温熱処理が必要になる。<sup>(5-12)</sup> これに対して、原料交互供給型ホットウォール蒸着法は、原子層レベルの蒸着を行うことができるため、高温熱処理を施さなくても、 $\text{Cu}^+$  発光中心の均一な付活を比較的容易に行うことが可能である。つまり、 $\text{Cu}^+$  発光中心の厳密な濃度制御を行える点で、SrS:Cu 薄膜 EL 素子の作製には、原料交互供給型ホットウォール蒸着法のような原子層レベルの蒸着方法が有利であると考えられる。

複合中心の生成を抑制するためにはもう一つ重要なことがある。それは、成膜雰囲気である。SrS:Ce 薄膜 EL 素子においても (4-2 節)、硫黄過剰な成膜雰囲気による Sr 欠陥の生成により、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が SrS 格子中に多く取り込まれるという結果が得られた。これは、SrS:Cu 薄膜 EL 素子についても同様であると考えられる。しかも、SrS:Cu の場合には、Sr 欠陥を多数生成させると、 $\text{Cu}^+$  が多く取り込まれるとともに、図 3-4-7(a), (b) のような  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  複合中心が生成されやすくなると考えられる。実際、5-2 節における電子線蒸着法による成膜では、硫黄蒸気を基板に直接吹き付けていることより、成膜雰囲気は硫黄過剰であると思われる。一方、同じく電子線蒸着法を用いた場合でも、中島らは、

青色の色純度に優れた [CIE 色度座標 (0.13, 0.22)] SrS:Cu,F 薄膜 EL 素子の作製に成功している。<sup>(5-12)</sup> 彼らは、SrS:Cu 薄膜の成膜時に硫黄の外部供給は行っていない。また、江原らは、成膜後の熱処理において、雰囲気ガスを Ar または H<sub>2</sub>S とした場合の SrS:Cu,F 薄膜の発光スペクトルを調べている。<sup>(5-16)</sup> その結果、H<sub>2</sub>S ガス雰囲気において熱処理を行った場合に長波長側の発光成分の増加に伴う発光スペクトルの長波長シフトが生じることを見出している。一方、SrS:Cu 粉末蛍光体の場合においても、SrS 粉末に Cu<sub>2</sub>S 粉末 (Cu : 0.2 mol%) と Na<sub>2</sub>S 粉末 (Na : 1.0 mol%) そして S 粉末を過剰に添加して焼成した (1000°C、2 時間、Ar 雰囲気) 場合には、525 nm にピークを有する発光スペクトルが得られた。つまり、青色の色純度に優れた SrS:Cu 薄膜 EL 素子を得るためには、硫黄過剰な雰囲気による作製 (発光層の成膜および成膜後の熱処理) は避けるべきであると思われる。

## 5-5. まとめ

電子線蒸着法ならびに原料交互供給型ホットウォール蒸着法にて  $\text{SrS:Cu,Cl}$  薄膜 EL 素子の作製を行った。また、電子線蒸着法により作製した  $\text{SrS:Cu,Cl}$  薄膜に関して、急加熱・急冷却熱処理を行い、その効果について検討を行った。

電子線蒸着法により作製した  $\text{SrS:Cu}$  薄膜は、幾つかのスペクトルが合成されたような PL スペクトルを有していることがわかった。その発光色は緑白色であった。つまり、周りの状態の異なる  $\text{Cu}^+$  発光中心、特に、 $\text{Cu}^+-\text{Cu}^+$  のような複合中心が多数存在していることがわかった。また、急加熱・急冷却熱処理を行うことにより、結晶性ならびに発光特性が改善された。特に、熱処理温度を  $1000^\circ\text{C}$  以上、熱処理時間を 10 分以上に設定することにより、 $\text{Cu}^+$  発光中心が薄膜中に均一に拡散され、青色発光成分が増加した。

原料交互供給型ホットウォール蒸着法により、結晶性の良い  $\text{SrS:Cu,Cl}$  薄膜が得られた。また、 $\text{Cu}^+$  発光中心の厳密な濃度制御が可能になり、Cu を八面体対称性の保たれた  $\text{Cu}^+$  発光中心として多く付活することができた。 $\text{SrS:Cu,Cl}$  薄膜 EL 素子において、最高輝度  $100 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $0.1 \text{ lm/W}$ 、および CIE 色度座標 (0.19, 0.28) を得た。(1 kHz のパルス波電圧駆動)

## 参考文献

- (5-1) A. Vecht, M. Waite, M. H. Highton and R. Ellis: *J. Luminescence* **24/25** (1981) 917.
- (5-2) J. Kane, W. E. Harty, M. Ling and P. N. Yocom: *in Conf. Record of the 1985 Int. Display Research Conf., San Diego, CA, 1985* (Society for Information Display, Playa del Ray, CA, 1985) p. 163.
- (5-3) Y. Nakanishi and G. Shimaoka: *Extended Abstract #1224 172nd Electrochem. Soc. Mtg., Honolulu, Hawaii, 1987* p. 1703.
- (5-4) S. S. Sun, E. Dickey, J. Kane and P. N. Yocom: *in Conf. Record of the 1997 Int. Display Research Conf., Tronto, Canada, 1997* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 301.
- (5-5) W. Park, T. C. Jones and C. J. Summers: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 1785.
- (5-6) T. C. Jones, W. Park and C. J. Summers: *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2398.
- (5-7) W.-M. Li, M. Ritala, M. Leskela, L. Niinisto, E. Soininen, S.-S. Sun, W. Tong and C. J. Summers: *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 5017.
- (5-8) W. Tong, Y. B. Xin, T. C. Jones, W. Park and C. J. Summers: *Displays* **21** (2000) 83.
- (5-9) N. Yamashita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 3335.
- (5-10) N. Yamashita, K. Ebisumori and K. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 3846.
- (5-11) Y. B. Xin, W. Tong, W. Park, M. Chaichimansour and C. J. Summers : *J. Appl. Phys.* **85** (1999) 3999.
- (5-12) 中島徹, 小南裕子, 中西洋一郎, 畑中義式: 信学技報 EID2000-255 (2001) 71.
- (5-13) W. Tong, Y. B. Xin, W. Park and C. J. Summers: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 1379.
- (5-14) B. A. Baukol, J. F. Wager and S. Moehnke: *2000 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Long Beach, CA, 2000* (Society for Information Display, San Jose, CA, 2000) p. 656.
- (5-15) K. Ohmi, S. Inoue, S. Tanaka and H. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 3464.
- (5-16) 江原摩美, 小南裕子, 中西洋一郎, 畑中義式: 第49回応用物理学関係連合講演会講演予稿集No. 3 29p-YF-8, Kanagawa, Japan, 2002 (応用物理学会, 東京, 2002) 1467.

## 6 章 結論

本論文では、無機薄膜エレクトロルミネッセンス (EL : Electroluminescence) ディスプレイのフルカラー化において、最も問題視されている青色発光 EL 材料に関する基礎的研究を行った。発光層の母体材料として、2 元系材料で母体の形成に高温プロセスを必要としない SrS に着目し、発光中心に  $\text{Ce}^{3+}$  または  $\text{Cu}^+$  を用いた場合の青色発光 EL 材料 (SrS:Ce および SrS:Cu) の検討を行った。高性能な薄膜 EL 素子を作製するために、出発材料や焼成条件を系統的に変化させた SrS:Ce ならびに SrS:Cu 粉末蛍光体を作製し、それぞれの材料自体が有しているポテンシャルを見極めた。その知見を元に、SrS:Ce 薄膜 EL 素子の高輝度・高発光効率化を目指して、SrS:Ce 発光層の高品質化と厚膜高誘電体 EL (Hybrid EL) 素子に関する検討を行った。また、SrS:Cu 薄膜 EL 素子に関しては、電子線蒸着法と原料交互供給型ホットウォール蒸着法の 2 つの蒸着方法を用いて SrS:Cu 発光層の作製を試みた。以下に、本研究により得られた結果を要約して結論とする。

### (1) SrS 母体粉末

SrS 母体を再焼成した場合の SrS の結晶性と母体自体の PL (Photoluminescence) 発光を調べた。SrS の結晶性ならびに発光は再焼成温度に依存することを明らかにした。SrS 母体の Sr / S 組成比は、厳密に焼成温度を設定することにより、制御可能であることがわかった。化学量論比を満足する母体を形成するためには、500~600°C の再焼成を行うことが効果的であることがわかった。また、1000°C 以上の再焼成を行うことにより、SrS 母体内に多くの Sr 欠陥が生成されることがわかった。SrS 母体は、紫から赤色の幅広い波長領域において PL 発光することを確認した。その発光の起源は、主として母体内の Sr 欠陥であると提案した。SrS 母体自体の発光は SrS の結晶性 (Sr / S 組成比) と相関があり、発光ピークおよび発光強度は母体内の欠陥濃度に依存することを明らかにした。欠陥濃度が高くなると、発光ピークの長波長側へのシフトと発光強度の増加が生じた。



## (2) SrS:Ce 粉末蛍光体

単純な系 (Sr, S, Ce) で構成された SrS:Ce 粉末蛍光体を作製することにより、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化に寄与する要因を調べた。出発母体の Sr / S 組成比と焼成温度に着目した。 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への活性化は、SrS 母体内の Sr 欠陥の生成量または存在量に依存することを実験的に明らかにした。具体的には、Sr 欠陥の多い (S 組成が大きい) SrS 母体を用いる、もしくは、焼成温度を Sr 欠陥が生成されやすい  $1000^{\circ}\text{C}$  以上に設定することにより  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の活性化が促進された。また、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心は、Sr 欠陥が存在する場合には、それを補償する形で取り込まれることがわかった。

アルカリ金属を添加した場合の SrS:Ce 粉末蛍光体を作製し、アルカリ金属が結晶性や発光特性にどのような影響を及ぼすのかを検討した。アルカリ金属には、SrS:Ce 結晶粒の成長を促進させるフラックス効果と  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の SrS 格子中への取り込みを促進する効果を有していることがわかった。また、アルカリ金属の添加は、試料作製の低温プロセス化を可能にする技術であることが実験により明らかとなった。特に、大きいイオン半径を有する Rb の添加は、青色の色純度に優れた高発光効率な SrS:Ce 粉末蛍光体を作製するためには最も効果的であることを見出した。

## (3) SrS:Cu 粉末蛍光体

Cu の添加濃度を变化させた粉末蛍光体の発光特性を調べることにより、SrS:Cu が青色発光を呈するための条件を提案した。SrS:Cu の青色発光を得るためには、Cu の添加濃度や電荷補償を十分考慮して  $\text{Cu}^{+}\text{-Cu}^{+}$  複合中心の生成を抑制し、八面体対称性を有する  $\text{Cu}^{+}$  発光中心を生成させることが最も重要であることがわかった。

## (4) SrS:Ce 薄膜 EL 素子

SrS:Ce 発光層の高品質化を目指して、成膜条件の最適化とアルカリ金属の添加を行った。SrS:Ce 発光層の成膜には電子線蒸着法を用いた。成膜条件は、成膜速度、硫黄供給の方法とその供給量、および基板温度に着目し、最適化を図った。成膜速度は、速く制御することにより、SrS:Ce 結晶粒の成長の促進と Sr / S 組成比の膜厚方向への均一化、な

らびに  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $\text{SrS}$  格子中への取り込みの促進に対して有効であることを確認した。硫黄供給の方法は、安定な硫黄供給が可能である  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給が適切であることがわかった。 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給は、結晶性が良く、かつ  $\text{Sr} / \text{S}$  組成比の膜厚方向への均一性が高い  $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜の作製を可能とし、さらに、硫黄過剰な成膜雰囲気による  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $\text{SrS}$  格子中への取り込みを促進させる効果があることがわかった。また、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給量には最適値があり、過剰な  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給は EL 素子の絶縁層／発光層界面の劣化と発光層内の過剰な  $\text{Sr}$  欠陥の生成による輝度飽和が生じることを確認した。一方、基板温度に関しては、高く設定することが素子の高輝度・高発光効率化において有利であることを確認した。約 340 nm/min. の成膜速度、3 sccm の  $\text{H}_2\text{S}$  ガス供給、および 550°C の基板温度において作製した EL 素子において、しきい電圧より 40 V 高い電圧 (1 kHz のパルス波電圧) を印加した場合に、輝度  $L_{40} = 955 \text{ cd/m}^2$ 、発光効率  $\eta_{40} = 1.15 \text{ lm/W}$  が得られ、最高輝度は  $1810 \text{ cd/m}^2$  (発光効率  $1.35 \text{ lm/W}$ ) を記録した。しかし、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成による発光色のレッドシフト [CIE(0.28, 0.53)] が生じるという問題が生じた。

蒸着源ペレットにアルカリ金属を添加して、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の安定化による青色の色純度の改善を試みた。アルカリ金属 ( $\text{M}^+$ ) を添加することにより、 $\text{Ce}^{3+}\text{-V}_{\text{Sr}}$  複合中心の生成を抑制し、さらに  $\text{Ce}^{3+}\text{-M}^+$  複合中心の生成による青色の色純度の改善を確認した。特に、大きいイオン半径を有する  $\text{Rb}$  を添加することにより、安定な  $\text{Ce}^{3+}\text{-Rb}^+$  複合中心の生成による理想的な青緑色発光が得られた。CIE 色度座標値は (0.18, 0.34) が得られた。また、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Rb}^+$  複合中心は熱的に安定であることもわかった。さらに、 $\text{Rb}$  を添加することにより、EL 動作が安定になり、素子の劣化特性においても  $\text{Rb}$  の添加が非常に有効であることを実証した。今後、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスによる硫黄供給と  $\text{Rb}$  の添加をベースにした作製条件を確立することにより、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  薄膜 EL 素子は実用に至るであろうと確信している。

$\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体絶縁層を有する  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子の作製において、 $\text{SrS}:\text{Ce}$  発光層の成膜時に  $\text{H}_2\text{S}$  ガスの供給を行うことにより、 $\text{BaTiO}_3$  高誘電体絶縁層の還元劣化が生じることを確認した。しかし、熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給することにより、 $\text{BaTiO}_3$  厚膜高誘電体層の還元劣化が抑制され、高輝度と高発光効率が実現された。900°C で熱分解した  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを供給し、かつ 570°C の基板温度にて作製した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Hybrid EL 素子におい

て、1 kHz のパルス波電圧駆動にて、 $L_{40} = 710 \text{ cd/m}^2$  と  $\eta_{40} = 1.24 \text{ lm/W}$  (しきい電圧よりも 40 V 高い電圧を印加した場合) が得られた。厚膜高誘電体 EL 素子構造を用いることにより、従来のガラス基板を用いた二重絶縁薄膜 EL 素子よりも、しきい電圧を 70 V 低減することが可能となった。しかし、輝度と発光効率の向上は確認できなかった。今後、厚膜高誘電体 EL 素子の利点を最大限に活かした、SrS:Ce 発光層の高温プロセス化などの作製条件の確立や、膜厚設計を含めた新たな高誘電率絶縁材料の開発というような新たな研究の展開が必要であろう。

#### (5) SrS:Cu 薄膜 EL 素子

電子線蒸着法により作製した SrS:Cu,Cl 薄膜は緑白色発光を呈した。この SrS:Cu,Cl 薄膜の急加熱・急冷却熱処理を行うことにより、青色の色純度の改善を試みた。Cu<sup>+</sup> の青色発光成分を増加させるためには、1000°C 以上の熱処理温度と 10 分以上の熱処理時間が必要であることを明らかにした。SrS:Cu 発光層の成膜方法として原料交互供給型ホットウォール蒸着法を採用することにより、Cu<sup>+</sup> 発光中心の厳密な濃度制御と均一な付着が可能となり、青色の色純度に優れた SrS:Cu,Cl 薄膜 EL 素子の作製に成功した。1 kHz パルス波電圧駆動にて、最高輝度 100 cd/m<sup>2</sup>、発光効率 0.1 lm/W、CIE 色度座標値 (0.19, 0.28) を得た。今後の課題として、成膜方法を含めた作製方法の再考が必要であると考えられる。特に、作製プロセスの低温化を可能にする技術の確立が切望される。

# 付録

## Ap1 粉末蛍光体の作製方法と評価方法

### Ap1-1. 作製方法

ここでは、3 章と Ap3 章における SrS:Ce 粉末蛍光体の作製方法について説明する。図 Ap1-1-1 に粉末蛍光体の一連の作製工程を示す。粉末蛍光体の測定に至るまでの主な作製工程は、1. 原料の計量、2. 原料の混合、3. 混合した原料 (混合原料) の電気炉における焼成、および 4. 焼成後の蛍光体粉末の粉碎である。以下に、それぞれの工程に関して説明する。

#### 1. 原料の計量

原料には SrS 母体 (三井金属鉱業株式会社ならびに神岡鉱業株式会社よりご提供を頂いた)、付活剤 ( $\text{Ce}_2\text{S}_3$  など)、フラックス ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  など) など粉末形態のものを使用した。付活剤やフラックスなどの添加量は、母体材料に対するモル分率により計算した。

#### 2. 原料の混合

計量した原料は、窒素で置換されたグローブボックス内において 20 分間の乾式混合を行った。

#### 3. 混合原料の焼成

まず、図 Ap1-1-2(a) に示すように、混合原料を小さいタンマン管 [材質  $\text{SiO}_2$  (50%) +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (46%)、15 (外径 : mm) x 11 (内径) x 100 (長さ)] の中に入れ、石英ウールで封をした。さらに、この管を炭素粉末を入れたタンマン管 [材質  $\text{SiO}_2$  (50%) +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (46%)、25 (外径 : mm) x 20 (内径) x 120 (長さ)] [図 Ap1-1-2(b)] に図 Ap1-1-3(c) のように封じた。炭素粉末は、管中の残留酸素の除去ならびに硫化促進の目的で用いた。混合原料の焼成は、ら管型のシリコニット発熱体 (シリコニット株式会社、SP-30、外径 50 mm) を有する電気炉にて行

った (図 Ap1-1-3 参照)。焼成はアルゴンガス雰囲気 (焼成時の流量 0.5 l/min.) において行った。この焼成を行うことで、原材料の分解、母体材料の合成、付活剤の母体への導入、生成した蛍光体粒子の成長などを固相反応または液相反応により行うことができる。

#### 4. 蛍光体粉末の粉碎

焼成後の粉末蛍光体は、窒素で置換されたグローブボックス内において、蛍光体粒子間の凝集をほぐす程度に (大きな外力を与えないように) 粗粉碎した。

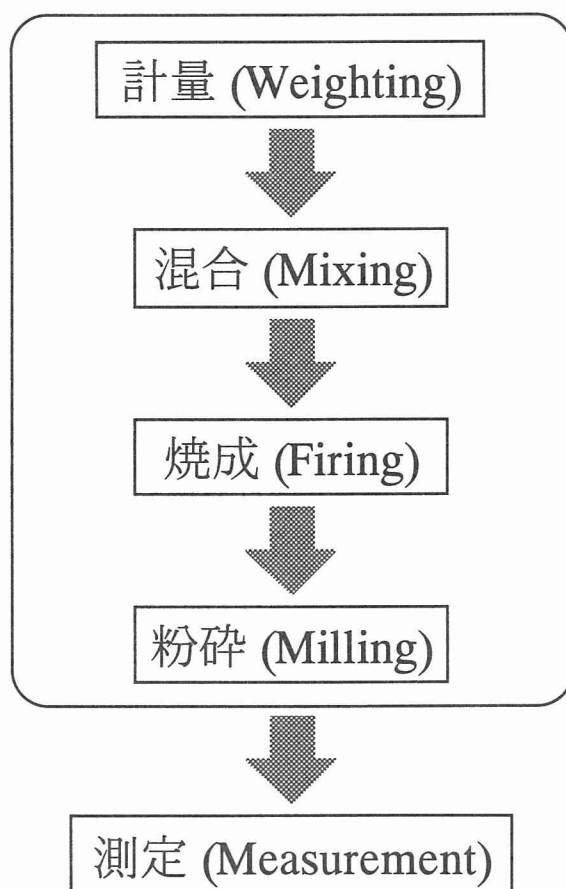


図 Ap1-1-1 粉末蛍光体の作製工程

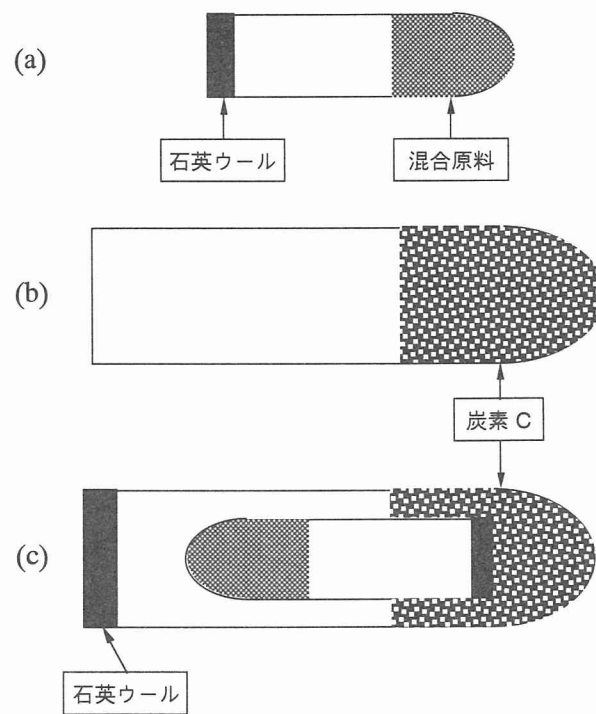


図 Ap1-1-2 混合原料の封入方法

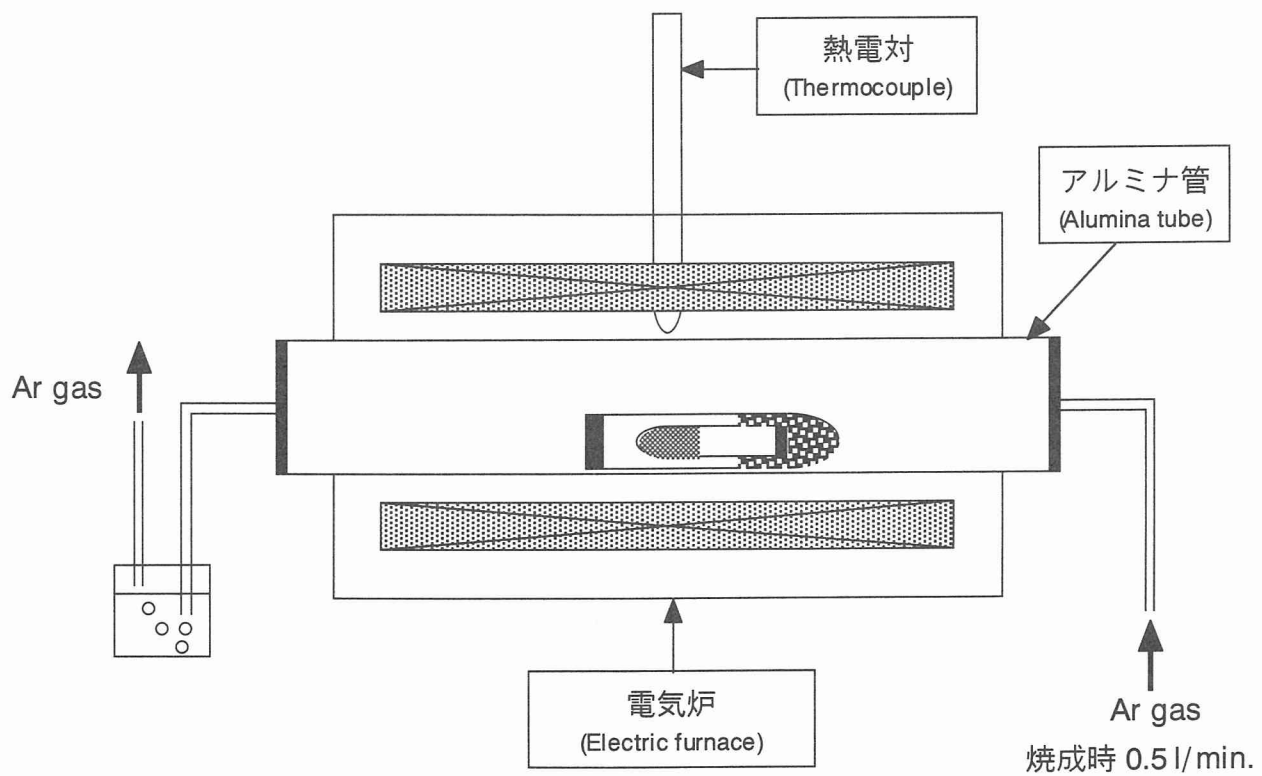


図 Ap1-1-3 電気炉による焼成

## Ap1-2. 評価方法

図 Ap1-2-1 に本研究において用いた PL (Photoluminescence) 測定の測定系を示す。励起光源として、重水素ランプ (浜松ホトニクス、消費電力 150 W) を用い、分光器により試料に照射する励起光を分光した。検出器 (光電子増倍管) からの光電流信号は、ロックイン交流増幅方式による雑音成分の除去ならびに信号成分の増幅を行った。また、励起光源の紫外光をカットするためにフィルター (UV-35) を設置した。この測定系 (図 Ap1-2-1) を用いて、SrS 母体のバンド間励起を介した、または局在型発光中心を直接励起した場合の試料から生ずる光放出エネルギー (発光色) を調べるために PL スペクトル、試料の不純物・欠陥準位や局在発光中心の取り込み量などを調べるために PL 励起スペクトルの評価を行った。

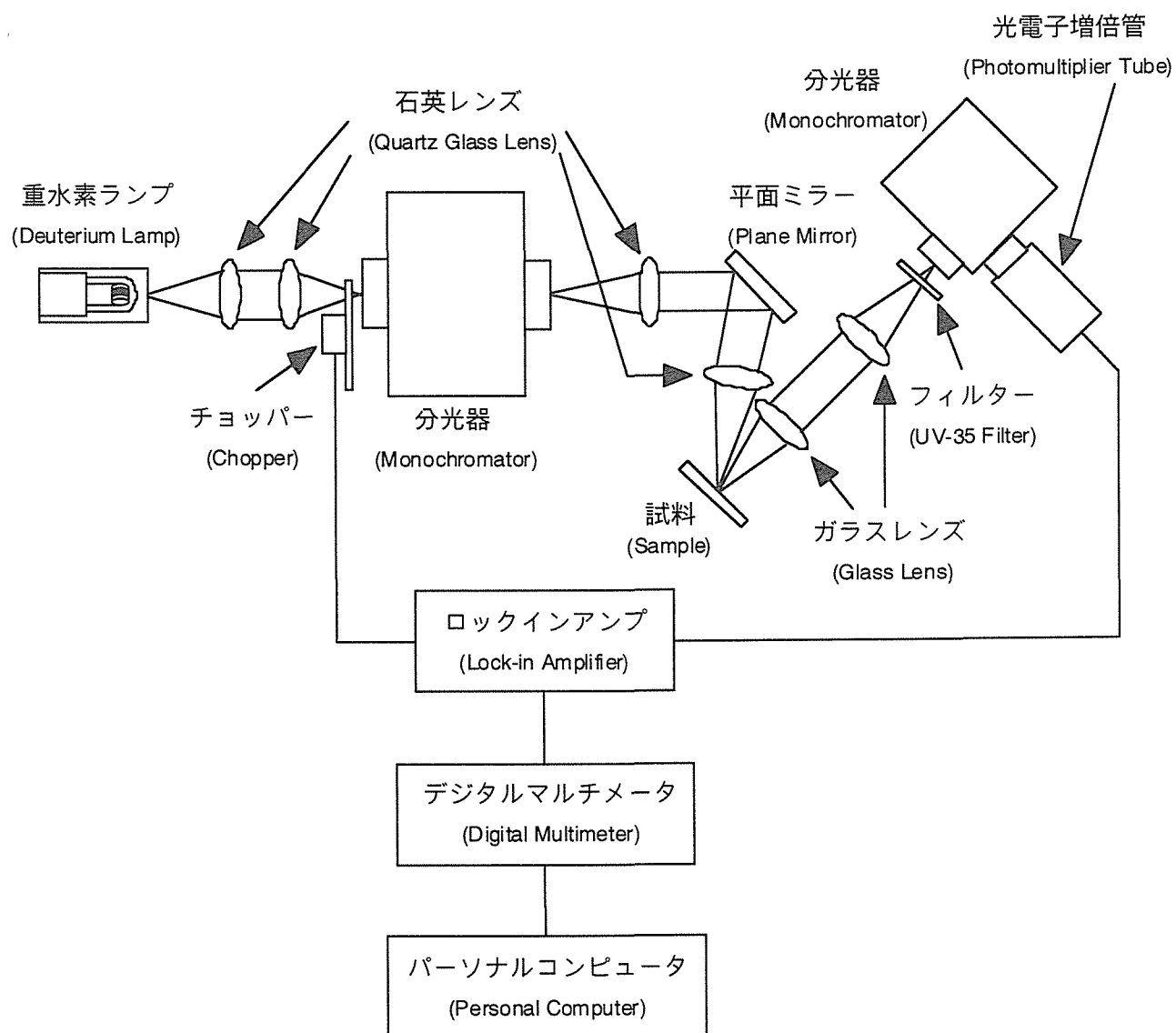


図 Ap1-2-1 PL 測定系



## Ap2 EL 素子の動作と評価方法

### Ap2-1. EL 素子の動作

ここでは、本論文において取りあげている電界励起型薄膜 EL (Electroluminescence) 素子の物理的な動作機構について記述する。

#### Ap2-1-1. EL 素子構造

薄膜型交流 EL は、発光層を 2 枚の絶縁層でサンドイッチ状に挟んだ二重絶縁層構造が考案されてから飛躍的な進歩を遂げた。図 Ap2-1-1 に基本的な二重絶縁薄膜 EL 素子の構造を示す。ガラス基板上に ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極、第一絶縁層、発光層、第二絶縁層、背面金属電極を積層した構造になっている。絶縁層の材料としては、素子全体の絶縁破壊を防ぐために、高い絶縁破壊電界を有する  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$  などや、これらの積層膜、または混合膜が用いられる。発光層と絶縁層の膜厚はそれぞれ  $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 、 $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$  程度であり、全膜厚としても  $1.5\mu\text{m}$  程度である。このような二重絶縁層構造を採用することにより、素子の絶縁破壊を防ぎ、発光層に  $10^6\text{ V/cm}^2$  以上の高電圧を安定に印加することが可能になる。また、緻密な絶縁膜により、発光層を外部雰囲気 (湿気や不純物) から遮断して、劣化を防ぐ効果もある。

#### Ap2-1-2. 動作機構

薄膜 EL 素子は、図 Ap2-1-1 に示すように、直交した x、y 電極で構成され、電圧が印加された x、y の電極の交点が発光する。したがって、1 つの x 電極に電圧を印加し、同時にすべての y 電極に並列にデータ電圧を印加することにより、線状に発光させることができる。さらに、電圧を印加する x 電極を順次切り替えることにより、文字、画像を表示することができる (線順次走査)。薄膜 EL 素子は、容量性素子であり、一般的に交流

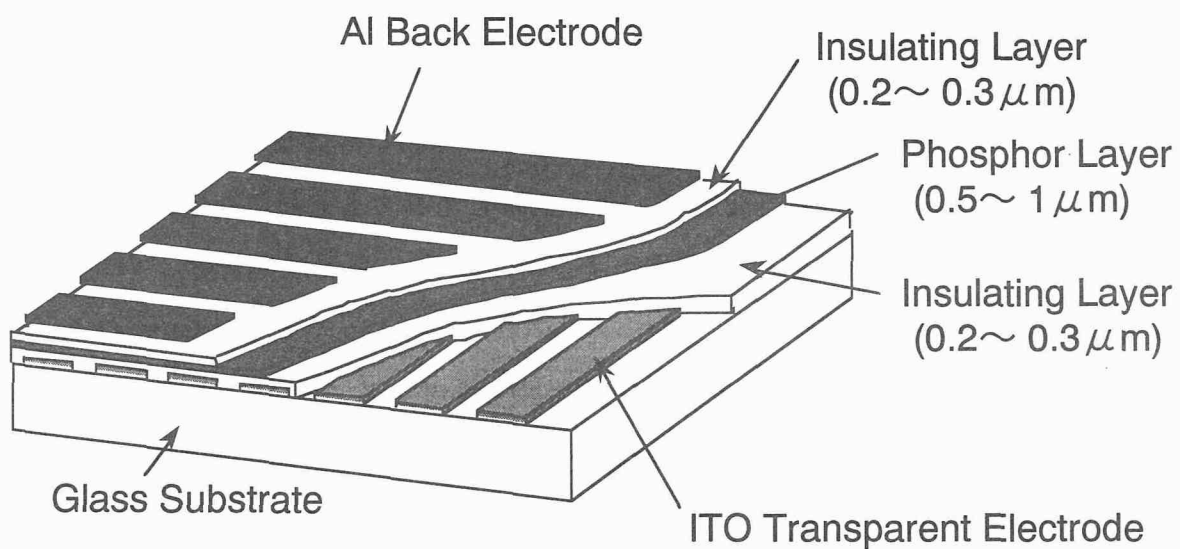


図 Ap2-1-1 二重絶縁薄膜 EL 素子構造

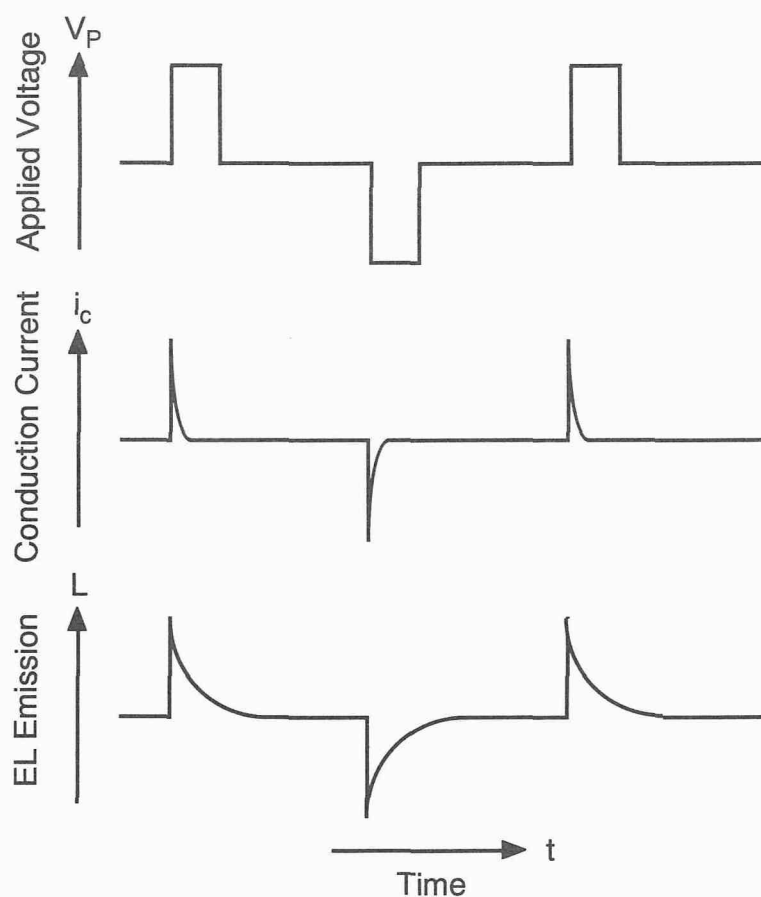


図 Ap2-1-2 交流パルス電圧  $V_p$  ( $\geq$  しきい電圧  $V_{th}$ ) を印加した場合の素子に流れる電流  $i_c$  と EL 発光  $L$  の波形

パルス波電圧により駆動される。EL 発光は、発光層中の電界が約  $10^6$  V/cm [しきい電圧： $V_{th}$  ( $= 100 \sim 200$  V)] に達したときに発光層内に伝導電流が流れることにより生ずる。図 Ap2-1-2 にしきい電圧  $V_{th}$  以上の交流パルス電圧  $V_p$  を印加した場合の素子に流れる電流  $i$  と EL 発光  $L$  の波形を示す。電流波形は、素子全体を充電する電荷に対応した変位電流と発光層内に流れる伝導電流の 2 つが含まれる。発光波形の減衰は発光層中の発光中心に依存する。

次に、EL 動作機構についての物理的なメカニズムを考える。<sup>(Ap2-1, 2)</sup> EL 発光時の ( $V_p \geq V_{th}$ ) のエネルギーバンド図を図 Ap2-1-3 に示す。EL 発光は、① カソード側の絶縁層と発光層との界面準位からの電子放出、② 発光層内の高電界による電子の加速 (ホットエレクトロンの生成)、③ ホットエレクトロンによる発光中心の衝突励起と発光、④ アノード側の発光層／絶縁層界面準位による電子捕獲、の 4 つの過程に基づいている。

#### ① 発光層への電子の注入

界面準位からの電子の注入は、トンネル注入 (電界放出)、またはプールフレンケル注入によると考えられる。トンネル注入とは、図 Ap2-1-4(a) に示すように、 $10^6$  V/cm 以上の非常に高い電界が印加された場合、バリア幅  $d$  は非常に薄くなり ( $\sim 100$  Å 程度)、電子がトンネル効果によって、直接伝導帯に注入されることである。この過程は、温度には依存せず、電界強度によって支配される。トンネル注入による電流密度  $J$  は次式で表される。ここで、 $F$  は電界、 $m^*$  は電子の有効質量、 $e\phi_B$  はバリアの高さである。

$$J \approx F^2 \exp\left(\frac{-4(2m^*)^{1/2}(e\phi_B)^{3/2}}{3e\hbar F}\right) \approx V^2 \exp\left(-\frac{b}{V}\right) \quad (\text{Ap2-1-1})$$

また、トンネル効果による電子の注入以外にも、界面準位、あるいは電子トラップからの電子の注入過程としてプールフレンケル効果による電子の注入が考えられる。プールフレンケル過程とは、電界によりエンハンスされた電子の熱放出過程である。図 Ap2-1-4(b) に示すように、電界が印加されることにより、バリアの高さ  $e\phi_B$  がショットキー効果により低下し、電子が伝導帯へ熱的に放出される。しかし、EL 素子の動作において、以上に述べたトンネル注入とプールフレンケル注入のどちらが優勢であるかはよく分か

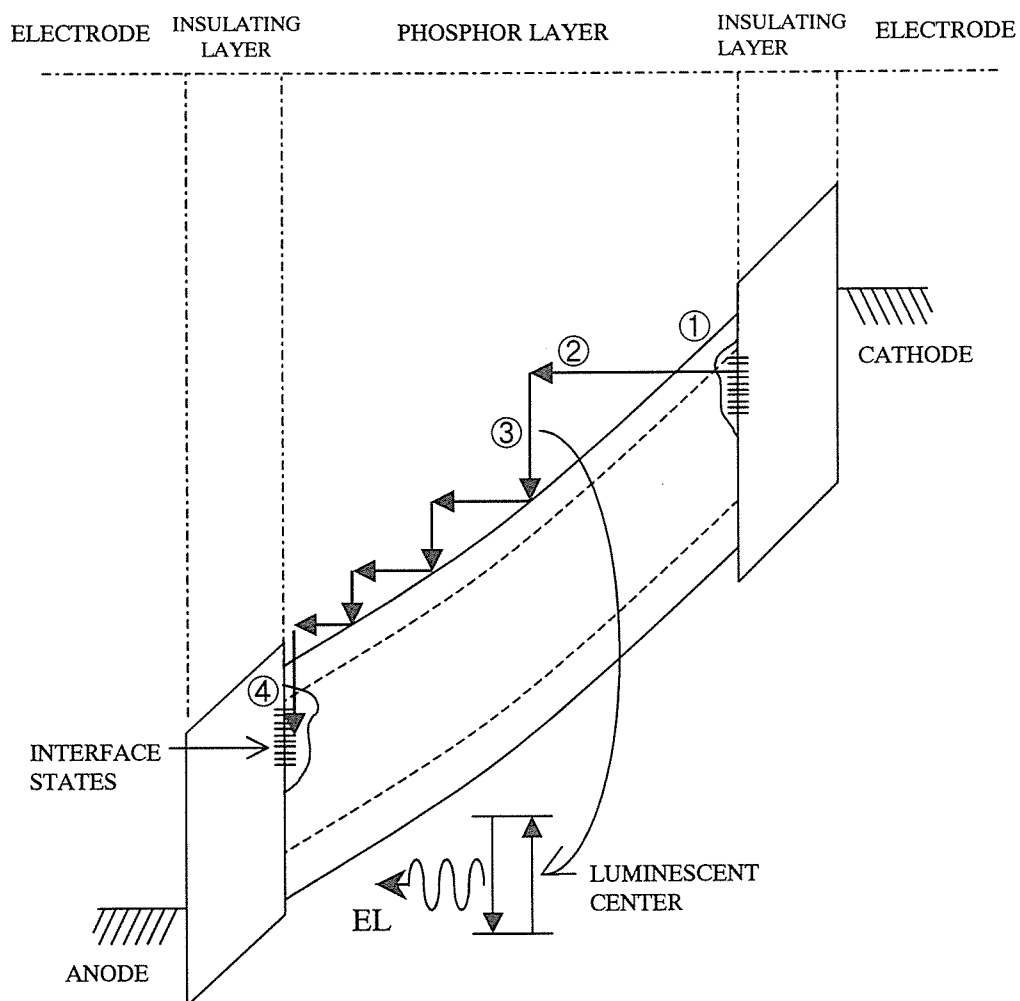


図 Ap2-1-3 薄膜 EL 素子の動作を表すエネルギーバンドモデル

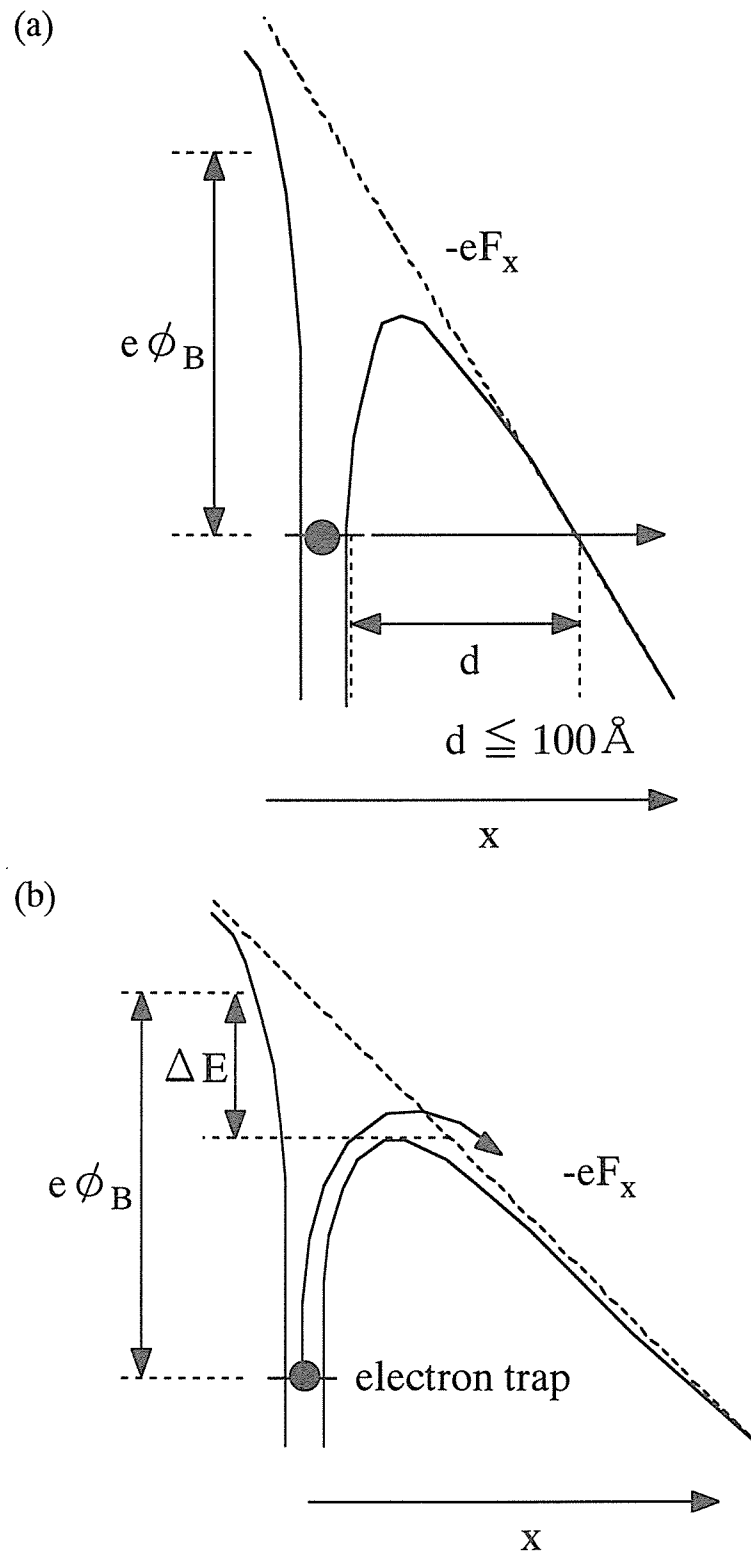


図 Ap2-1-4 発光層への電子の注入．(a) はトンネル注入，(b) はプールのレンケル注入である．

っていない。

## ② 発光層内の高電界による電子の加速

まず、熱平衡状態を考える。電子系と格子系が熱平衡状態にあるとき、電子はフォノンを出したり吸収したりしているが、電子系と格子系の間の全エネルギーの交換は零である。このような熱平衡における電子のエネルギー分布は次式の Maxwell-Boltzmann 分布で与えられる。

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad E = \frac{m^* v^2}{2} \quad (\text{Ap2-1-2})$$

この分布関数は、運動量空間、すなわち速度空間では球形である。

電界が存在すると、電子は電界による加速の結果、エネルギーを獲得し、そのエネルギーを格子系に放出するため、より多くのフォノンを出さなければならない。同時に電子は電界の方向に、電界に比例したドリフト速度  $v_d$  で移動するようになる。この場合、電子のエネルギー分布は、次式の変位 Maxwell-Boltzmann 分布で表される。

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad E = \frac{m^* (v - v_d)^2}{2} \quad (\text{Ap2-1-3})$$

さらに、 $10^3$  V/cm 程度の比較的高い電界が印加されるようになると、電子の散乱過程は光学フォノンの放出が支配的になる。このとき電子は、電界により獲得するエネルギーが、フォノン放出により失うエネルギーより大きくなり、熱平衡状態のときよりも平均して大きなエネルギーを持つようになる。このときの電子系の温度  $T_e$  は格子系の温度  $T_L$  より高くなり、それ故ホットエレクトロンと呼ばれる。しかし、この時のホットエレクトロンのエネルギーは、発光中心を励起するには不十分である。これは、 $T_e = 600$  K においても、ホットエレクトロンのエネルギーは 0.05 eV であり、一方、発光中心の励起には、少なくとも 2~3 eV のエネルギーが必要なことを考えると理解できる。

電界が  $10^6$  V/cm 以上になると、電子は伝導帯の高いエネルギー状態に分布するようになり、発光中心を励起することが可能なエネルギーを得るようになる。このような高い電界が印加された場合の電子のエネルギー分布がモンテカルロシミュレーションにより求められている。(Ap2-3) 電子の散乱過程として、光学フォノン散乱、音響フォノン散乱、

伝導帯の谷間散乱、さらに不純物による散乱が考慮されている。図 Ap-2-1-5 (a) にシミュレーションにより得られた、ZnS 中の電子のエネルギー分布を示す。印加されている電界は、 $2 \times 10^6$  V/cm である。最初に  $\Gamma$  点に存在した電子は  $\Gamma$  点谷内で加速され、その結果、高いエネルギーを持つようになると、X 点谷、L 点谷に存在するようになり、そこでさらに加速される。このため、2 eV 付近に大きな分布を持つ。このような電子 (ホットエレクトロン) は、発光中心を衝突励起するのに十分なエネルギーを持っている。

#### ③ 電子 (ホットエレクトロン) による発光中心の衝突励起と発光

十分なエネルギーを持つ電子 (ホットエレクトロン) が発光中心に衝突すると、発光中心の基底状態にある電子が励起状態に励起され、その後基底状態に緩和する際に発光が生じる。このような励起過程は直接衝突励起と呼ばれている。直接衝突励起に対して、発光中心の励起割合  $P$  は次式で表される。

$$P \propto \int_{E_0}^{\infty} \sigma(E, \gamma) f(E) dE \quad (\text{Ap2-1-4})$$

ここで、 $\sigma(E, \gamma)$  は発光中心の  $\gamma$  励起状態への衝突励起に対する断面積であり、 $f(E)$  はホットエレクトロンのエネルギー分布関数、 $E_0$  は励起に対するしきいエネルギーである。図 Ap2-1-5 (b), (c) に  $\text{Mn}^{2+}$  発光中心の衝突断面積  $\sigma(E, \gamma)$  とエネルギー準位を示す。真空中での自由原子やイオンに対する衝突励起や衝突イオン断面積の理論的な計算は非常に複雑であるが、精密な計算が行われ、実験結果を良く説明する正確な結果が得られている。しかし、固体 (半導体) 中での発光中心の衝突断面積の理論計算には取り扱いの困難な問題が多く、いまだ十分な理解は得られていない。

#### ④ アノード側の発光層／絶縁層界面準位による電子捕獲

発光層へ注入された電子は、最終的にはアノード側の絶縁層と発光層との界面準位に捕獲される。

この電子は負電荷のために逆方向の電界を生じ、発光層の電界を弱める。その結果、カソード側の界面からの電子の注入が妨げられ、最終的には停止する。その後、逆極性の外部パルス電圧が印加されると、アノードとカソードが逆転し、逆方向ではあるが、同じ EL の励起・発光過程が繰り返される。

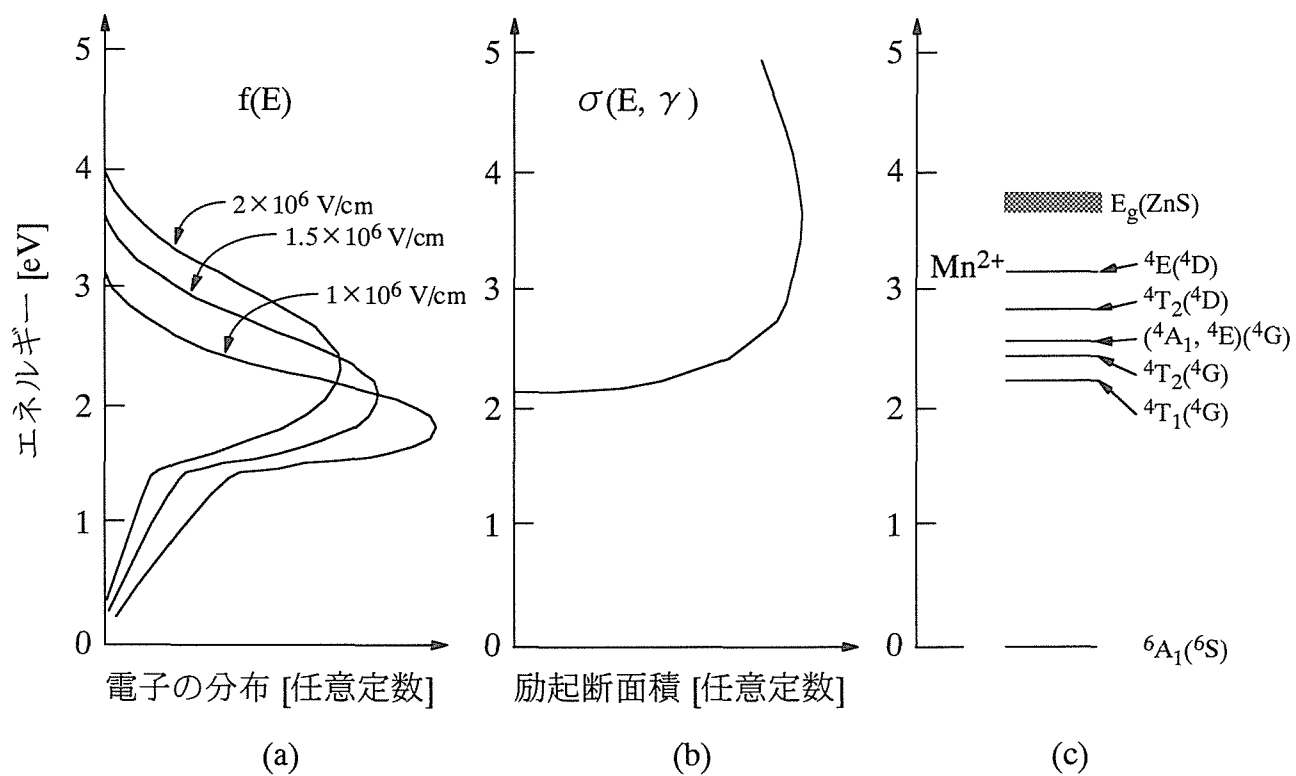


図 Ap2-1-5 薄膜 EL の励起機構．(a) は電子のエネルギー分布関数  $f(E)$ ，(b) は  $Mn^{2+}$  の励起断面積  $\sigma(E, \gamma)$ ，(c) は  $Mn^{2+}$  のエネルギー準位である．



## Ap2-2. 評価方法

本研究では、輝度、発光効率、EL スペクトルなどの光学的特性ならびに素子内の電荷の移動量などの電気的特性の評価を行った。薄膜 EL 素子の電気的な等価回路を用いて、評価方法を説明する。一般的な光学的特性の評価には、1 kHz のパルス波電圧を用い、電気的特性の評価には 100 Hz の台形波パルス電圧を用いた。

### Ap2-2-1. 薄膜 EL 素子の等価回路

二重絶縁層構造の薄膜 EL 素子の動作を電気的等価回路により表すと図 Ap2-2-1 のようになる。EL 発光が生じるしきい電圧  $V_{th}$  に達しない場合には、EL 素子全体は両側の絶縁層の直列容量  $C_i$  と発光層の容量  $C_p$  の合成容量  $C_{EL}$

$$C_{EL} = \frac{C_i C_p}{C_i + C_p} \quad (\text{Ap2-2-1})$$

を持つ。これに対して、 $V_{th}$  以上の電圧を印加した場合には、発光層は絶縁破壊に等しい状態となって発光層内に電流が流れる。この動作を双方向性ツェナーダイオードで表している。

### Ap2-2-2. 輝度、CIE 色度座標、移動電荷量、発光効率および EL スペクトルの評価

EL 素子の評価回路を図 Ap2-2-2 に示す。この測定には Sawyer-Tower 回路を使用した。EL 素子の駆動には、1 kHz のパルス波を用いた。EL 素子の輝度ならびに CIE 色度座標の測定には、色彩輝度計 (TOPCOM、BM-5A) を用いた。印加電圧  $V_p(t)$  を  $V_{th}$  以上にした場合の EL 素子の発光層内を実際に移動した電荷量を移動電荷量  $\Delta Q$  と呼び、これは EL 素子と直列にセンス・キャパシタ  $C_s$  を接続することにより測定することができる。測定には  $0.221 \mu\text{F}$  の  $C_s$  を用いた。一般的に、 $C_{EL}$  は数百 pF であるので、容量比  $C_s/C_{EL}$  は約 1000 である。センス・キャパシタと EL 素子にかかる電圧の分圧比は  $C_s/C_{EL}$  の逆数に比例

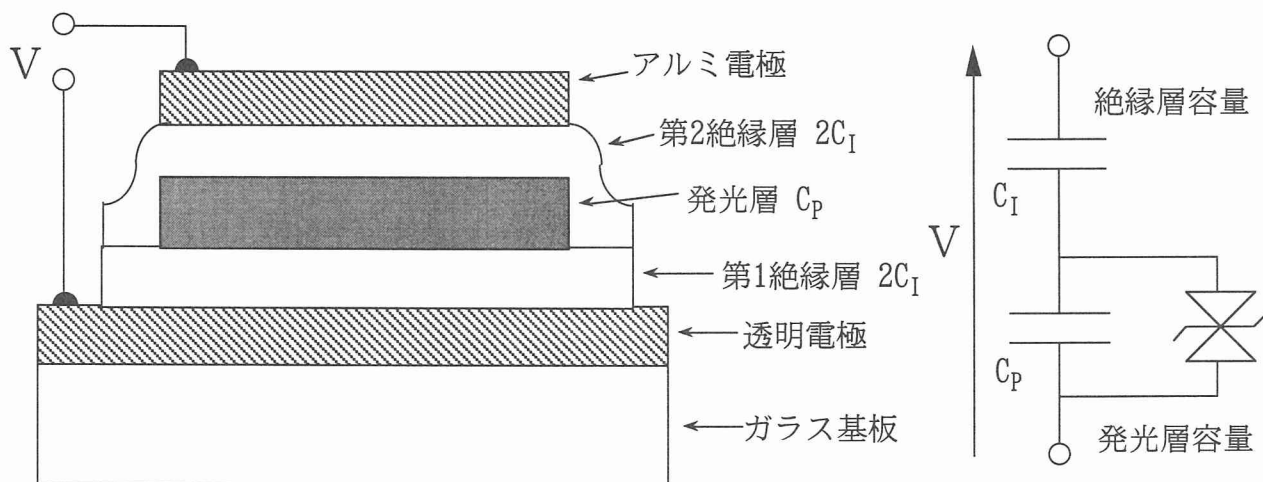


図 Ap2-2-1 薄膜 EL 素子の構造と電氣的等価回路

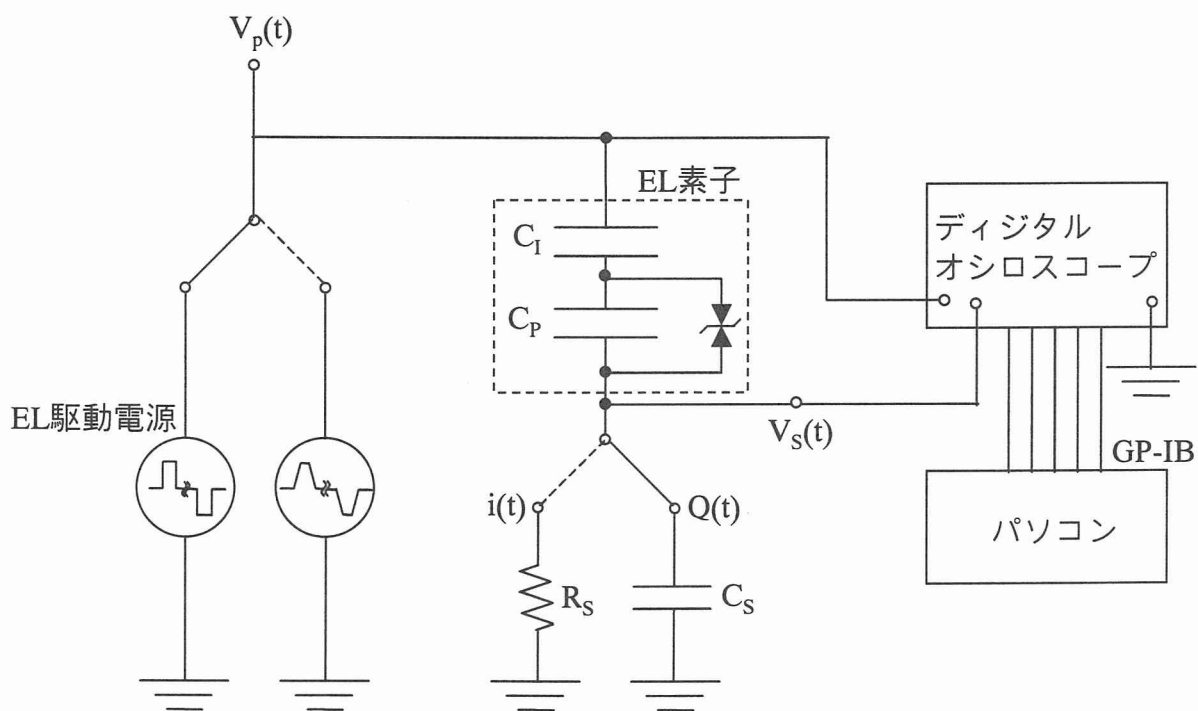


図 Ap2-2-2 EL 素子の測定回路．Sawyer-Tower 回路を用いた． $V_p(t)$  は印加パルス電圧， $V_s(t)$  は抵抗  $R_s$  またはセンスキャパシタ  $C_s$  にかかる電圧である．

するため、 $C_s$  の挿入による EL 素子の電圧降下は無視できる。EL 素子に交流パルス  $V_p(t)$  を印加した場合の  $C_s$  の両端にかかる電圧を  $V_s(t)$  [V] とした場合に、移動電荷量  $\Delta Q$  [ $\mu$  C/cm<sup>2</sup>] は次式により求められる。

$$\Delta Q = \frac{C_s \cdot V_s(t)}{S} \quad (\text{Ap2-2-2})$$

ただし、EL 素子の発光面積を  $S$  [cm<sup>2</sup>] とする。一般的に、 $\Delta Q$  は EL 素子の画素面積により規格化した表面電荷密度により表される。理想的な EL 素子の場合には、 $\Delta Q$  は  $V_p(t)$  の振幅が  $V_{th}$  以下では  $\Delta Q = 0$  である。振幅を増加させて  $V_{th}$  以上になると発光層の絶縁破壊により発光層内の電荷が移動し、 $\Delta Q$  は  $[V_p(t) - V_{th}]$  にほぼ比例して増加する。また、輝度  $L$  は  $\Delta Q$  に比例して増加する。

一方、発光効率  $\eta$  [lm/W] は、素子を面点源として考えた場合に次式において求められる。なお、 $V_{th}$  はしきい電圧、 $f$  は印加電圧パルスの周波数 (= 1 kHz) である。

$$\eta = \frac{\pi \cdot L}{2 \cdot f \cdot V_{th} \cdot \Delta Q \times 10^{-2}} \quad (\text{Ap2-2-3})$$

また、EL スペクトルは、 $V_p(t)$  の振幅を  $V_{th}$  より十分大きくした状態で測定を行った。スペクトルの取り込みには、超高感度瞬間マルチ測光システム (大塚電子株式会社、MCPD-7000) を使用した。

### Ap2-2-3. 電気的特性の評価

薄膜 EL 素子の電気的特性の評価は、素子の動作を知る上で有効である。その評価を行う際には、素子に流れる電荷量や電流値を正確に読みとる必要がある。そこで、容量性の素子の特長を活かして、時間に対して電圧値が一定に上昇する三角波パルス電圧や台形波パルス電圧などが用いられる。本論文では図 Ap2-2-3 に示すような、周波数 100 Hz、 $dV/dt = 2$  [V/ $\mu$ s] の台形波パルス電圧を用いて評価を行った。電気的特性の評価は、素子に流れる電流値を調べる電流時間応答特性  $i(t)$ 、素子に蓄えられている外部電荷量を調べる蓄積電荷量－印加電圧 ( $Q$ - $V$ ) 特性および発光層にかかる電界を調べる内部電荷量－発光層電界 ( $q$ - $f_p$ ) 特性を行った。<sup>(Ap2-2, 4, 5)</sup>

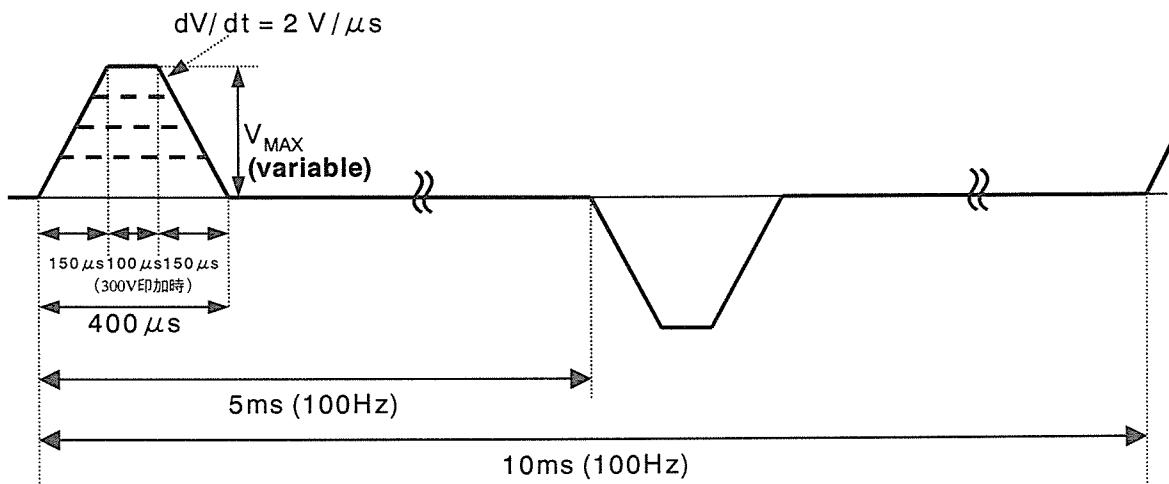


図 Ap2-2-3 台形波パルス電圧．周波数は 100 Hz，傾き  $dV/dt = 2 [V/\mu s]$  である．

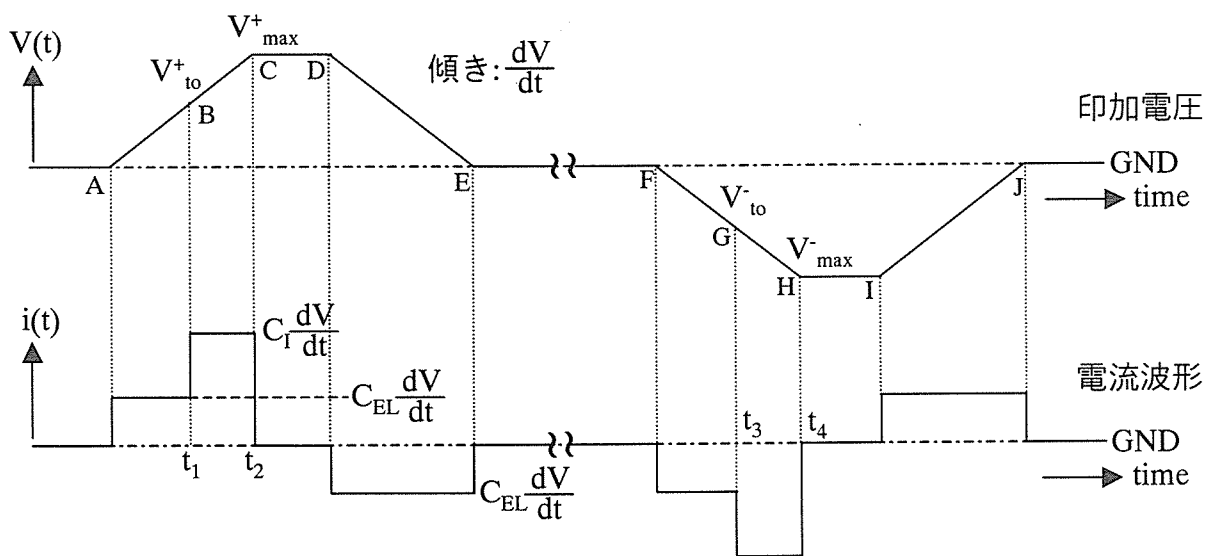


図 Ap2-2-4 台形波パルス電圧を印加した場合の理想的な EL 素子における電流波形  $i(t)$ ．  
 $V_{to}^+$  と  $V_{max}^+$  は印加電圧が正極の場合におけるターンオン電圧とピーク電圧を表し， $V_{to}^-$  と  $V_{max}^-$  は負極の場合を意味する．

### Ap2-2-3-1. 電流時間応答特性 $i(t)$

薄膜 EL 素子に流れる実際の電流値  $i(t)$  は、図 Ap2-2-2 のように素子に直列に接続した抵抗  $R_s$  ( $= 998 [\Omega]$ ) とその抵抗にかかる電圧  $V_s(t)$  を用いて以下の式で求めることができる。

$$i(t) = \frac{V_s(t)}{R_s} \quad (\text{Ap2-2-4})$$

EL 素子の電氣的な等価回路 (図 Ap2-2-1) に基づくと、台形波パルス電圧を印加した場合の理想的な EL 素子における電流波形  $i(t)$  は図 Ap2-2-4 のようになる。 $V_{to}^+$  と  $V_{max}^+$  は印加電圧が正極の場合におけるターンオン電圧とピーク電圧を表し、 $V_{to}^-$  と  $V_{max}^-$  は負極の場合を意味している。EL 素子は容量性を持つ素子であるため、電流値  $i(t)$  と印加電圧の傾き  $dV/dt$  より素子の容量  $C(t)$  を以下の式で求めることができる。

$$C(t) = \frac{i(t)}{dV/dt} \quad (\text{Ap2-2-5})$$

印加電圧が正極の場合、 $C(t)$  の値は、印加電圧の立ち上がりでは  $V(t) = 0 \sim V_{to}^+$  の範囲では  $C(t) = C_{EL}$  となり、 $V(t) = V_{to}^+ \sim V_{max}^+$  の範囲では発光層に伝導電流が流れるため、 $C(t) = C_i$  となる。なお、発光層中を流れる移動電荷量  $\Delta Q$  は

$$\Delta Q = \frac{\int_{t_1(t_3)}^{t_2(t_4)} i(t) dt}{S} \quad (\text{Ap2-2-6})$$

より求めることができる。ただし、 $S$  は EL 素子の発光面積を表す。次に、印加電圧がピーク電圧 [ $V(t) = V_{max}^+$ ] に達すると、 $dV/dt = 0$  であるので  $i(t) = 0$  となる。また、電圧の立ち下がりにおいては、素子は OFF 状態であるので、 $C(t) = C_{EL}$  となる。印加電圧が負極の場合も正極と同様である。

### Ap2-2-3-2. 素子の蓄積電荷量－印加電圧 (Q-V) 特性

Q-V 特性は、縦軸に  $Q(t) = C_s \cdot V_s(t)$ 、横軸に  $V(t) = V_p(t) - V_s(t)$  をプロットすることにより描くことができる。ただし、一般に  $Q$  は素子の発光画素面積により規格化され、単位は通常  $[\mu C/cm^2]$  が用いられる。ここで、EL 素子に台形波パルス電圧 (1 周期) を印加した

場合の電荷移動の様子を説明する。図 Ap2-2-5 に台形波印加電圧パルス、Q-V 特性、および各動作状態における EL 素子のエネルギーバンド図を示す。Q-V 特性とエネルギーバンド図の記号 A~J はパルス波形の各点と対応している。印加電圧が正 (A-E) と負 (F-J) では基本的に同じ現象が生じているので、ここでは正の場合のみ説明する。まず、図 Ap2-2-5(a)、つまり  $V_p < V_{th}$  の場合には発光層内の電荷の移動は生じないので、絶縁層と発光層は共にキャパシタとして働く。よって、図に示すように、Q-V 特性は線形であり、その傾きは絶縁層と発光層の合成容量  $C_{EL}$  に等しい。次に、図 Ap2-2-5(b)、つまり  $V_p > V_{th}$  の場合について説明する。印加電圧がターンオン電圧以下の場合には発光層内の電荷の移動はない (A)。しかし、ターンオン電圧に達すると、エネルギーバンド図に示すように、陰極側の発光層／絶縁層界面から電子が放出され、発光層内を移動し、陽極側の発光層／絶縁層界面の電子準位に捕獲される (B, C)。捕獲された電子は印加電圧が零の状態になっても界面準位から放出されないため、発光層内に分極電荷が残留する (E)。したがって、Q-V 特性はヒステリシスを描く。 $V_p > V_{th}$  の場合における理想的な Q-V 特性について、図 Ap2-2-6 を用いてもう少し説明する。挿入図の台形波パルス電圧の動作点 A~J は Q-V 曲線のそれと対応している。Q-V 特性の傾き  $dQ/dt$  は素子の容量に対応している。印加電圧が正の場合を考えると、EL 素子が OFF の状態 (A-B, D-E) の場合には  $dQ/dt$  は  $C_{EL}$  で、ON の状態 (B-C) の場合には  $C_i$  となる。また、ターンオン時の Q の変化量 (移動電荷量)  $\Delta Q$  は、Q-V 特性から次のように求めることができる。

$$\Delta Q = \frac{2C_i(V_{max} - V_{th})}{S} \quad (Ap2-2-7)$$

印加電圧が OFF の状態 (A, E) においても、伝導電流による分極電荷が存在するために EL 素子には残留電荷が存在する。外部より観測されるこの電荷量  $Q_{ext}$  を外部分極電荷量と呼ぶ。これに対して、実際に素子内部に分極している電荷量  $q_{int}$  を内部分極電荷量と呼ぶ。 $Q_{ext}$  と  $q_{int}$  は次のような関係がある。

$$q_{int} = \frac{C_i + C_p}{C_i} Q_{ext} \quad (Ap2-2-8)$$

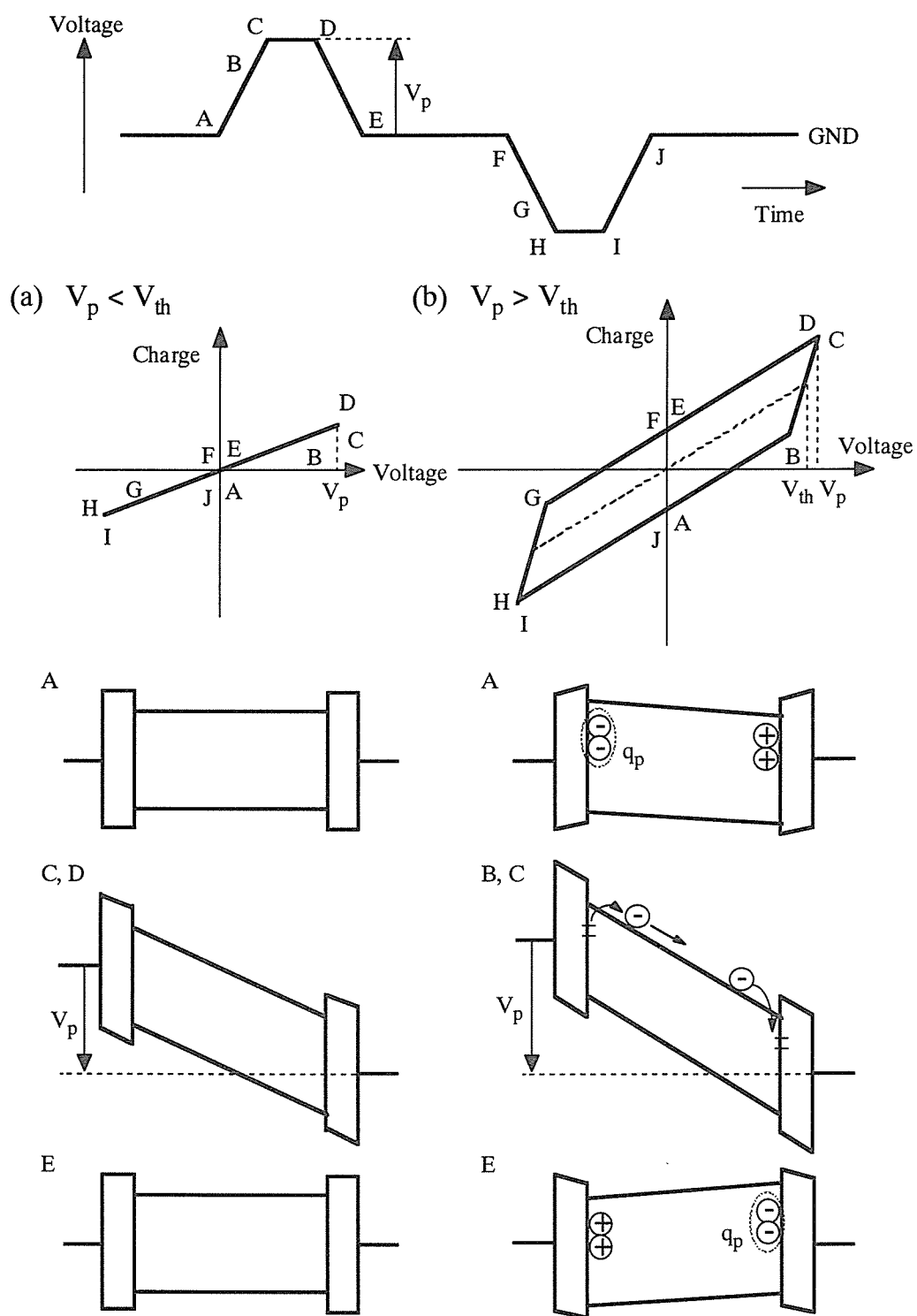


図 Ap2-2-5 台形波印加電圧パルス，Q-V 特性，および各動作状態における EL 素子のエネルギーバンド図．Q-V 特性とエネルギーバンド図の記号 A～J はパルス波形の各点と対応する．(a) は印加電圧  $V_p < V_{th}$ ，(b) は  $V_p > V_{th}$  の場合である．

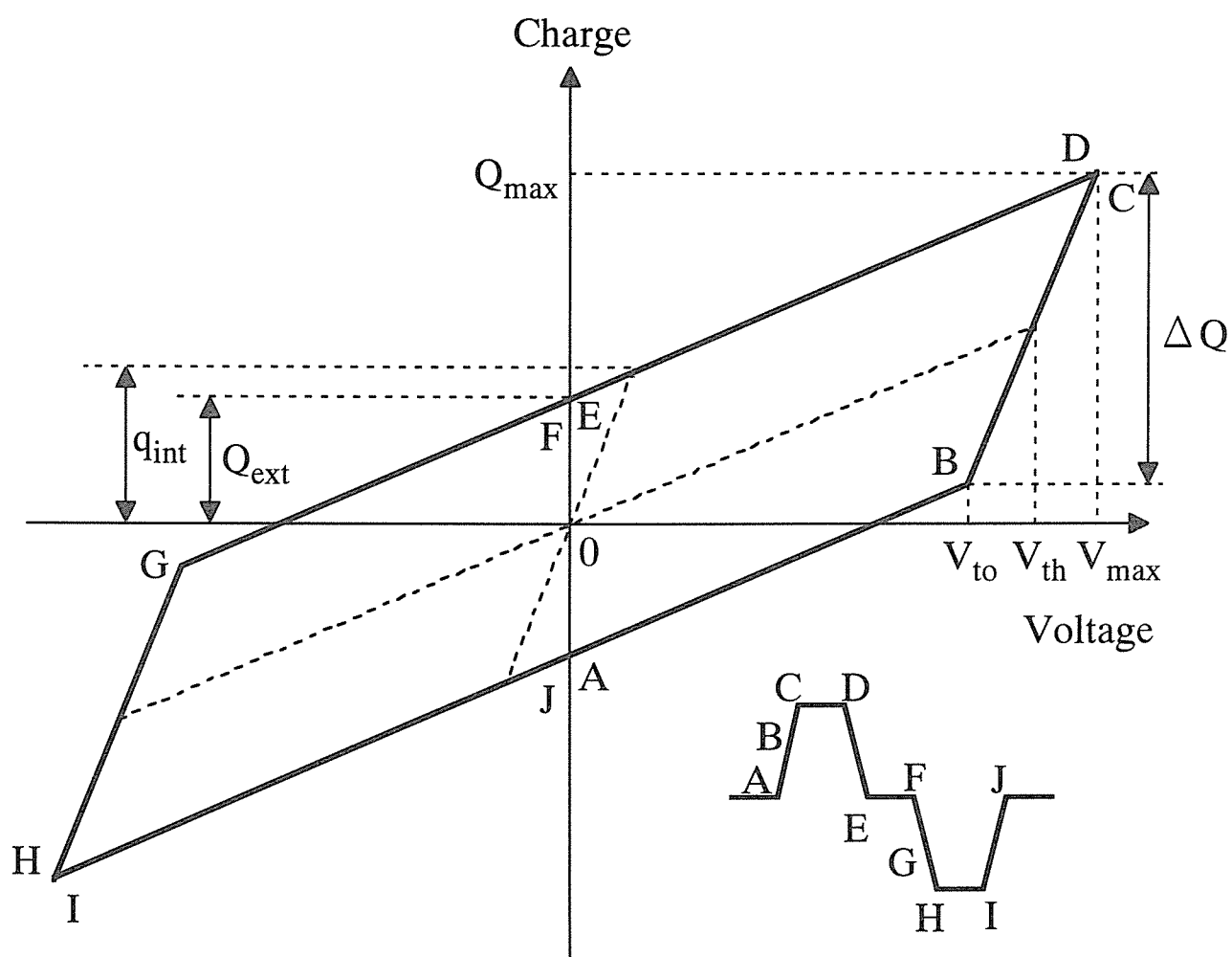


図 Ap2-2-6 理想的な薄膜 EL 素子の電氣的等価モデルに基づいた場合の Q-V 特性．挿入図は台形波印加パルス電圧を表し，動作点 A-J は，Q-V 曲線に記したものと対応する．



### Ap2-2-3-3. 内部電荷－発光層電界 ( $q$ - $f_p$ ) 特性

$q$ - $f_p$  特性は、各動作点における内部分極電荷量  $q_{int}(t)$  と発光層の内部電界強度  $f_p(t)$  を表したものである。 $q_{int}(t)$  と  $f_p(t)$  の算出方法を説明する。計算に必要なパラメータを図 Ap2-2-7 に示す。記号  $C$ 、 $\varepsilon$ 、 $d$  は、それぞれ静電容量、誘電率、膜厚を表し、記号の下付き文字 "I"、"P" は、それぞれ絶縁層、発光層に対応する。また、測定系には EL 素子と直列にセンスキャパシタ  $C_s$  を接続した。この測定系に台形波印加パルス電圧  $V_{appl}(t)$  が印加された場合に、センスキャパシタと EL 素子にそれぞれ  $V_s(t)$ 、 $V_{EL}(t)$  の分電圧がかかるものとする。また、EL 画素の面積を  $S$  とする。エネルギーバンド図は、ITO 透明電極に対して、Al 電極側に正の電圧を印加し、EL 素子がターンオンして発光層内を陰極側から陽極側に伝導電流が流れた後の状態を表している。この図の極性に合わせて各々のパラメータの極性を定義する。図に示すとおり電荷は、電極／絶縁層界面と発光層／絶縁層界面に存在し、それぞれ  $Q_{ext}(t)$ 、 $q_{int}(t)$  により表す。ただし、前述のようにこれらは画素面積にて規格化した表面電荷密度を表す。 $Q_{ext}(t)$  と  $q_{int}(t)$  により生ずる発光層、絶縁層内の電束密度をそれぞれ  $q_p(t)$ 、 $q_I(t)$  とする。同様にそれぞれの電界強度を  $f_p(t)$ 、 $f_I(t)$  とする。以下に定義したパラメータにより次のような関係式が得られる。

$$V_{appl}(t) = V_{EL}(t) + V_s(t) \quad (\text{Ap2-2-9})$$

$$V_{EL}(t) = -\left\{\int f_p(t)dX_P + \int f_I(t)dX_I\right\} = -\{f_p(t)d_P + f_I(t)d_I\} \quad (\text{Ap2-2-10})$$

$$f_p(t) = \frac{q_p(t)}{\varepsilon_P} \quad (\text{Ap2-2-11})$$

$$f_I(t) = \frac{q_I(t)}{\varepsilon_I} \quad (\text{Ap2-2-12})$$

$$q_P(t) = Q_{ext}(t) - q_{int}(t) \quad (\text{Ap2-2-13})$$

$$q_I(t) = Q_{ext}(t) \quad (\text{Ap2-2-14})$$

$$Q_{ext}(t) = q_s(t) = \frac{C_s V_s(t)}{S} \quad (\text{Ap2-2-15})$$

以上の式から、 $q_{int}(t)$  と  $f_p(t)$  は次のように導出される。

$$q_{int}(t) = \frac{C_I + C_P}{C_I} \frac{C_s}{S} V_s(t) - \frac{C_P}{S} \{V_{appl}(t) - V_s(t)\} \quad (\text{Ap2-2-16})$$

$$f_p(t) = \frac{1}{d_P} \left[ \frac{C_s}{C_I} V_s(t) - \{V_{appl}(t) - V_s(t)\} \right] \quad (\text{Ap2-2-17})$$

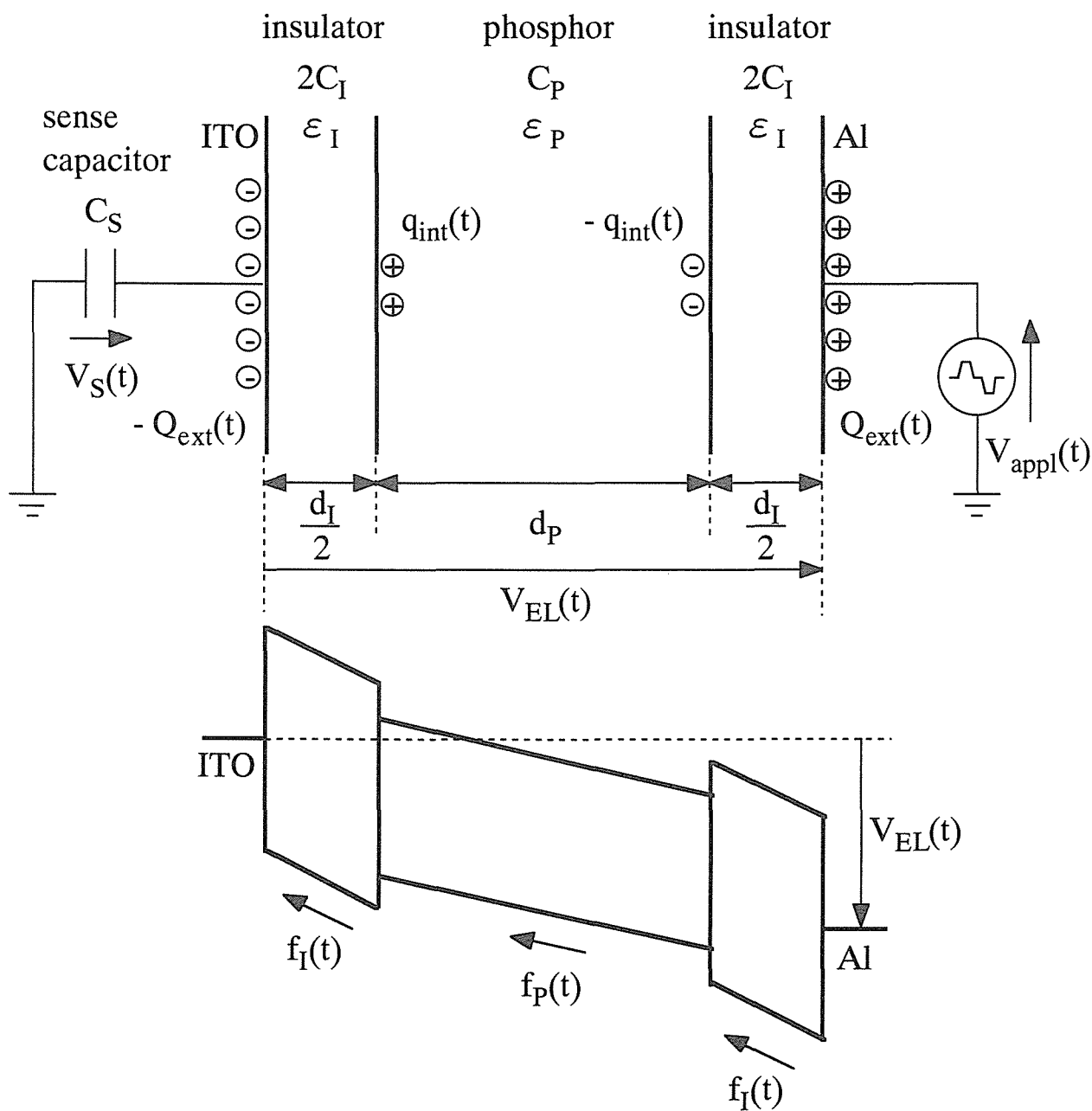


図 Ap2-2-7 薄膜 EL 素子の電荷分布と対応するエネルギーバンド図．記号  $C$ ， $\epsilon$ ， $d$  は，それぞれ静電容量，誘電率，膜厚を表し，記号の下付き文字 "I"，"P" は，それぞれ絶縁層，発光層に対応する．

## 参考文献

- (Ap2-1) 小林洋志:「発光の物理」、朝倉書店、(2000) p. 147-152.
- (Ap2-2) 大観光徳:「青緑色発光薄膜エレクトロルミネッセンス素子の基礎的研究」、広島大学 (1997).
- (Ap2-3) K. Bhattacharyya, S. M. Goodnick and J. F. Wager: J. Appl. Phys. **73** (1993) 3390.
- (Ap2-4) R. C. McArthur, J. D. Davidson, J. F. Wager, I. Khormaei and C. N. King: Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 1889.
- (Ap2-5) A. Abu-Dayah, S. Kobayashi and J. F. Wager: Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 744.

## Ap3 SrS:Ce 粉末蛍光体における Cl の 添加効果

### Ap3-1. 序 - Cl 添加 -

一般的に、硫化物は高融点を有するため、フラックス効果を期待して、粉末蛍光体の作製において、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Ap3-1) や  $\text{NaF}$  など、(Ap3-2) また薄膜の作製における蒸着源材料として、 $\text{CeCl}_3$  や  $\text{CeF}_3$  など (Ap3-3~8) の低融点を有するハロゲン化合物が使用されている。

ZnS 系蛍光体の場合において、焼成温度よりも低い融点を有するハロゲン化合物の添加では、粒子サイズの促進、つまりフラックス効果が確認されるが、融点の高いハロゲン化合物の添加ではフラックス効果が確認されないという結果が報告されている。(Ap3-9) SrS:Ce 粉末蛍光体の場合においても同様の結果が得られた。SrS 粉末に、 $\text{CeCl}_3$  (融点 :  $322^\circ\text{C}$ ) または  $\text{CeF}_3$  (融点 :  $1432^\circ\text{C}$ ) を添加・混合し、 $1200^\circ\text{C}$  にて 2 時間焼成した結果 (アルゴン雰囲気)、 $\text{CeCl}_3$  を添加した場合にのみ、粒子サイズが大きくなり、かつ、PL 強度も大きくなることがわかった。本研究では、安全性や応用面も考慮に入れて、低融点を有する塩化物を添加材料として選択した。ハロゲン元素は、焼成過程で SrS 格子中に取り込まれる可能性があるが、塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) は硫黄のイオン半径と近似している ( $\text{Cl}^-$  :  $1.81 \text{ \AA}$ 、 $\text{S}^{2-}$  :  $1.84 \text{ \AA}$ ) ため、Cl の取り込みによる結晶の歪みはあまり生じないと思われる。

本章では、SrS:Ce 粉末蛍光体に Cl を添加した場合における SrS:Ce の結晶性ならびに発光特性の改善と、Cl 添加による  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心や SrS 母体に及ぼす影響について考察する。

### Ap3-2. Cl を添加した SrS:Ce 粉末蛍光体の作製

SrS 粉末に、付活剤として  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  粉末 (高純度化学、Purity : 3N)、S 粉末 (フルウチ化学、

Purity : 6N)、そして  $\text{NH}_4\text{Cl}$  粉末 (和光純薬工業、Purity : 2N) を添加・混合し、電気炉にて  $1200^\circ\text{C} \cdot 2$  時間・Ar 雰囲気での焼成条件にて作製を行った。<sup>(Ap3-1)</sup> Cl の添加濃度は 0.1 から 8.0 mol% と変化させた。また、Ce の添加濃度は 0.2 mol% と一定にした。なお、目標温度までの昇温速度は  $20^\circ\text{C}/\text{min.}$  とし、自然冷却法により試料を冷却した。

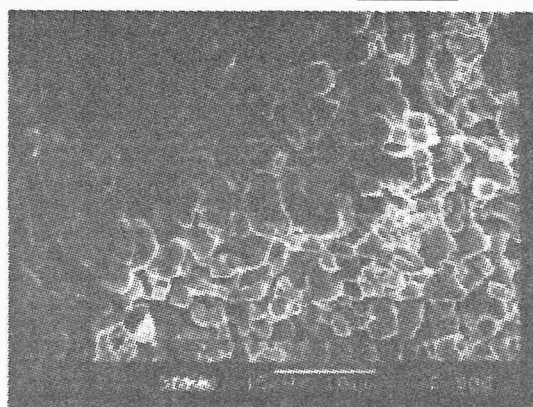
## Ap3-3. $\text{SrS}:\text{Ce}$ 結晶粒の粒子成長と PL 特性

### Ap3-3-1. 粒子成長

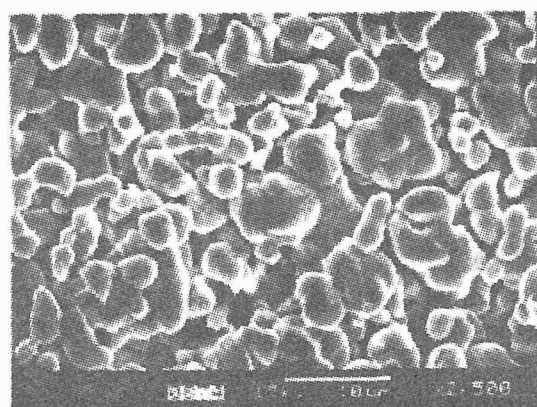
得られた試料の表面 SEM (Scanning Electron Microscope) 像を観察した。SEM 像を図 Ap3-3-1 に示す。(a) は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  無添加、(b)、(c)、および (d) はそれぞれ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 0.2、1.0、および 4.0 mol% 添加した場合である。この SEM 像を見ると、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加量の増加により、結晶粒の粒子サイズが大きくなっていることがわかる。図 Ap3-3-2 に、これらの SEM 像から見積った  $\text{SrS}:\text{Ce}$  結晶粒の平均的な粒径の  $\text{NH}_4\text{Cl}$  添加濃度依存性を示す。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  無添加の試料の粒径は  $2\sim 4\mu\text{m}$  程度であった。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  が低濃度 (0.1~0.4 mol%) の場合には、無添加の粒子サイズとほとんど同じであったが、0.6 mol% 以上添加した場合には、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度の増加に伴い、粒子サイズが大きくなる。特に、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 1.0 mol% 以上添加した場合には、 $10\mu\text{m}$  を超える粒子サイズのものが多数存在し、8.0 mol% 添加することにより、 $20\sim 30\mu\text{m}$  に達する非常に大きな結晶粒も観察された。つまり、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  には  $\text{SrS}$  結晶粒を増大させるフラックス効果を有していることがわかる。

次に、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加により、蛍光体内部にどの程度 Cl が残留しているのかを調べた。図 Ap3-3-3 は、2.0 MeV の He イオンを粉末試料に照射した場合の PIXE (Particle Induced X-ray Emission) スペクトルの結果である。すべてのスペクトルは、1.806 keV に観測される  $\text{SrL}_\alpha$  の信号により規格化したものである。挿入図は 2.3 ~ 3.2 keV の範囲において拡大した図である。無添加の試料のスペクトルを見ると、 $\text{SrL}_\alpha$  (1.806 keV)、 $\text{SrL}_\beta$  (1.871 keV)、 $\text{SK}_\alpha$  (2.307 keV)、 $\text{SK}_\beta$  (2.464 keV)、 $\text{CeL}_{\alpha 1}$  (4.840 keV)、 $\text{CeL}_{\beta 1}$  (5.262 keV)、そして  $\text{CeL}_{\beta 2}$  (5.613 keV) に起因する信号がそれぞれ観測される。なお、4.5 keV 付近に現れる信号に関しては、その起源を特定することができなかった。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 0.2 mol% 添加した場合 (Ce

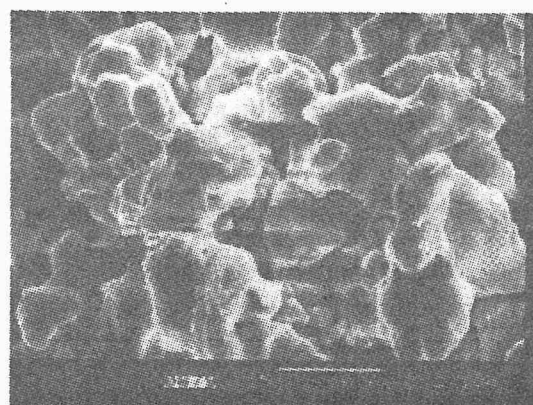
10  $\mu\text{m}$



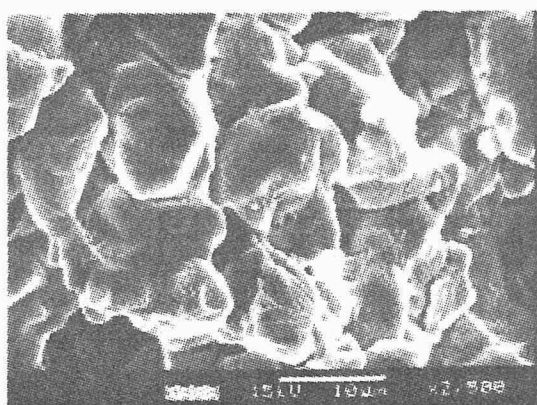
(a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  : Nil



(b)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  : 0.2 mol%



(c)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  : 1.0 mol%



(d)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  : 4.0 mol%

図 Ap3-3-1  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度を変化させた  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体における表面 SEM 像 (Top View). (a) は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  無添加, (b), (c), および (d) はそれぞれ  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 0.2, 1.0, および 4.0 mol% 添加した場合である.

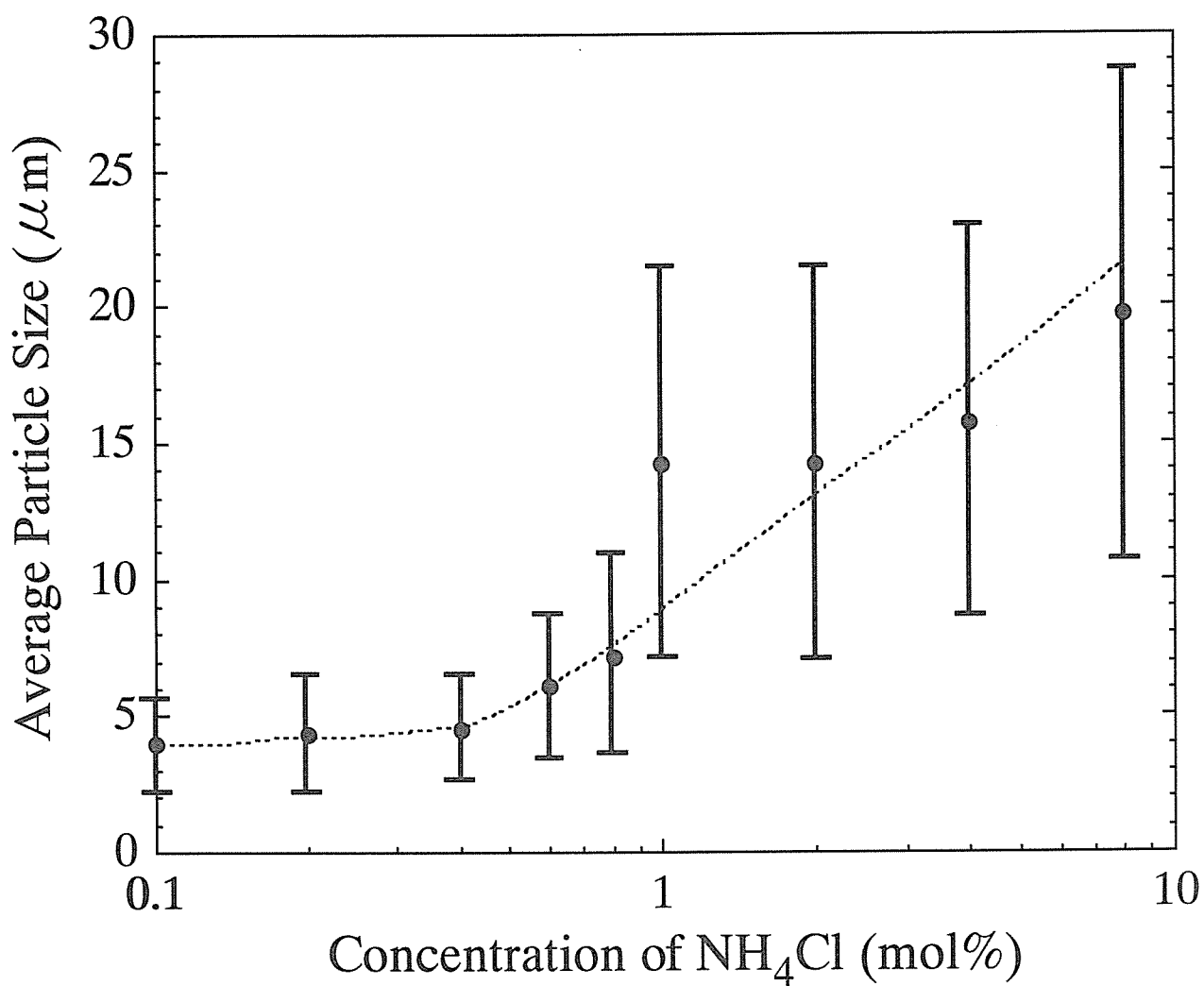


図 Ap3-3-2 SrS:Ce 結晶粒の平均的な粒径における NH<sub>4</sub>Cl 添加濃度依存性．NH<sub>4</sub>Cl 無添加の場合における粒径は 2~4 μm であった．

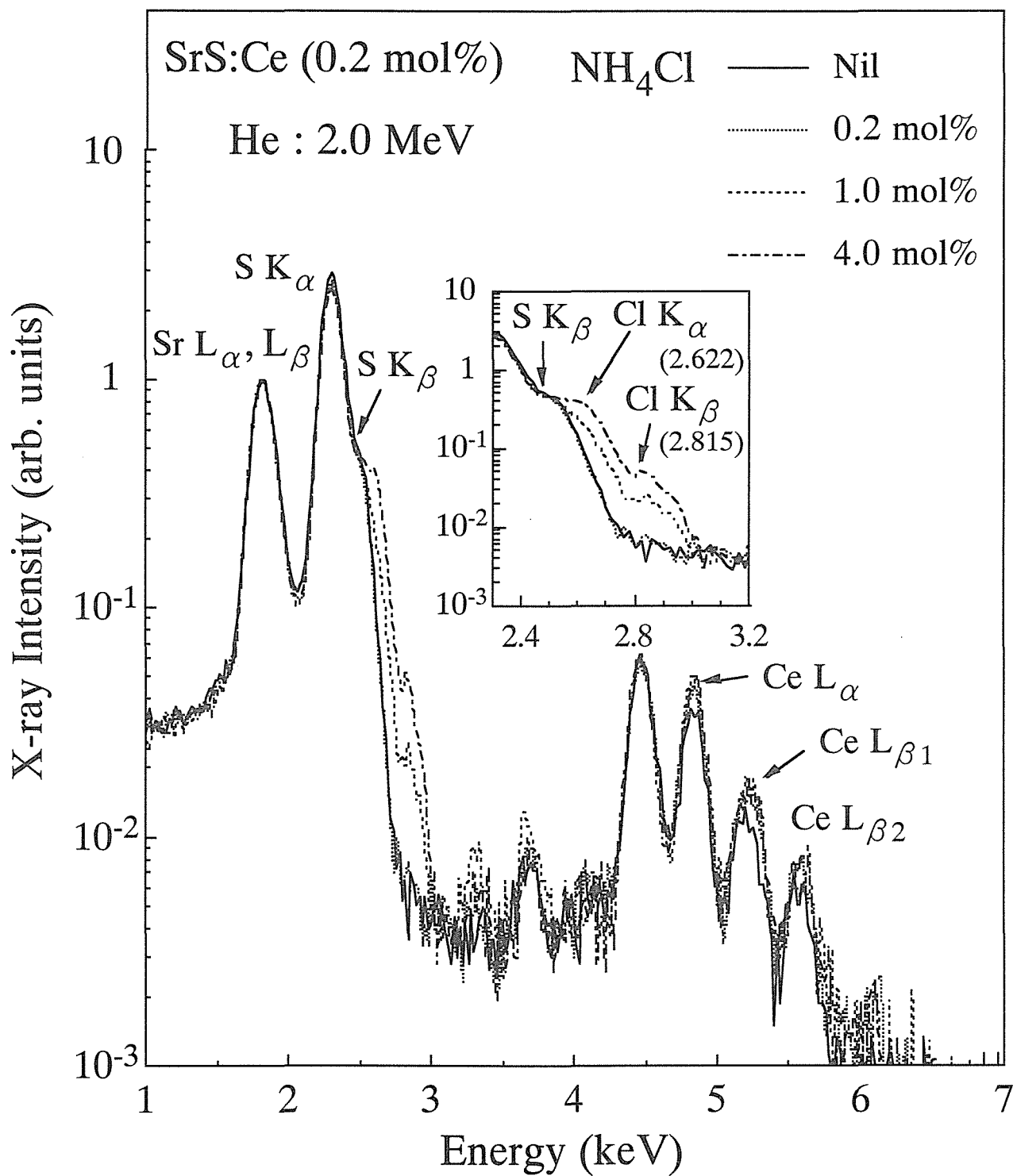


図 Ap3-3-3  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度を変化させた SrS:Ce 粉末蛍光体の PIXE (Particle Induced X-ray Emission) スペクトル. 2.0 MeV の He イオンを粉末試料に照射した.



の添加濃度と同濃度)には無添加のものとはほぼ同じスペクトルが得られ、Clに起因する信号は検出されなかった。しかし、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ を0.4 mol%以上添加することにより、 $\text{ClK}_\alpha$  (2.622 keV)ならびに $\text{ClK}_\beta$  (2.815 keV)に起因する信号が観測された。図に示すように、このClの信号強度は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の添加量の増加により大きくなる。つまり、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の添加量の増加とともに、蛍光体内に残留するClの量が増加していることが示唆できる。一方、 $\text{SK}_\alpha$  (2.307 keV)の信号を見ると、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の添加量の増加とともに、信号強度が減少する。これは、Clの取り込みによる影響もあると思われるが、 $1200^\circ\text{C}$ という焼成温度において $\text{SrS:Ce}$ 粒子が再構成される過程で、各試料のSrとSの組成比が異なっていることを示唆しているのではないかとと思われる。また、 $\text{CeL}_{\alpha 1}$  (4.840 keV)、 $\text{CeL}_{\beta 1}$  (5.262 keV)、そして $\text{CeL}_{\beta 2}$  (5.613 keV)の信号についても、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の添加により、その強度が増加している。Ceは、外部に蒸発することはないと考えられるので、本来なら、この信号強度は変化しないはずである。これは、先に示した各試料のSrとSの組成比が異なるだけでなく、 $1200^\circ\text{C}$ という焼成温度条件下でSrが蒸発し、Srの絶対量が増加していることが原因ではないかと考えられる。

今度は蛍光体表面からの深さ方向に対するClの存在量について検討を行う。図Ap3-3-4の結果は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 添加濃度が1.0~8.0 mol%の場合の試料における、電子プローブ微小分析法 (EPMA : Electron Probe Micro Analysis) により得られた $\text{ClK}_\alpha$  (2.622 keV) /  $\text{SK}_\alpha$  (2.307 keV)の相対比の加速電圧依存性である。挿入図には、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ を8.0 mol%添加して作製した試料に、加速電圧20 kVの電子線を照射した場合の電子プローブ微小分析法による測定結果を示す。この $\text{ClK}_\alpha / \text{SK}_\alpha$ の値の大小により、Sに対するClの存在量の目安を判断することができる。図Ap3-3-4を見ると、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の添加濃度が高い場合に $\text{ClK}_\alpha / \text{SK}_\alpha$ の値が大きい。これは、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ の添加濃度が高いほど結晶内部にClが残留していることを示唆している。この結果は、先のPIXEの結果と一致している。一方、加速電圧の依存性について見ると、各試料ともに、加速電圧が10 kV以上の場合には、ほぼ一定であることがわかる。これに対し、10 kV以下の場合には、加速電圧の減少と共に、 $\text{ClK}_\alpha / \text{SK}_\alpha$ の値が増加する。Feldmanの電子線の加速電圧に対する侵入深さの式 (Ap3-10)

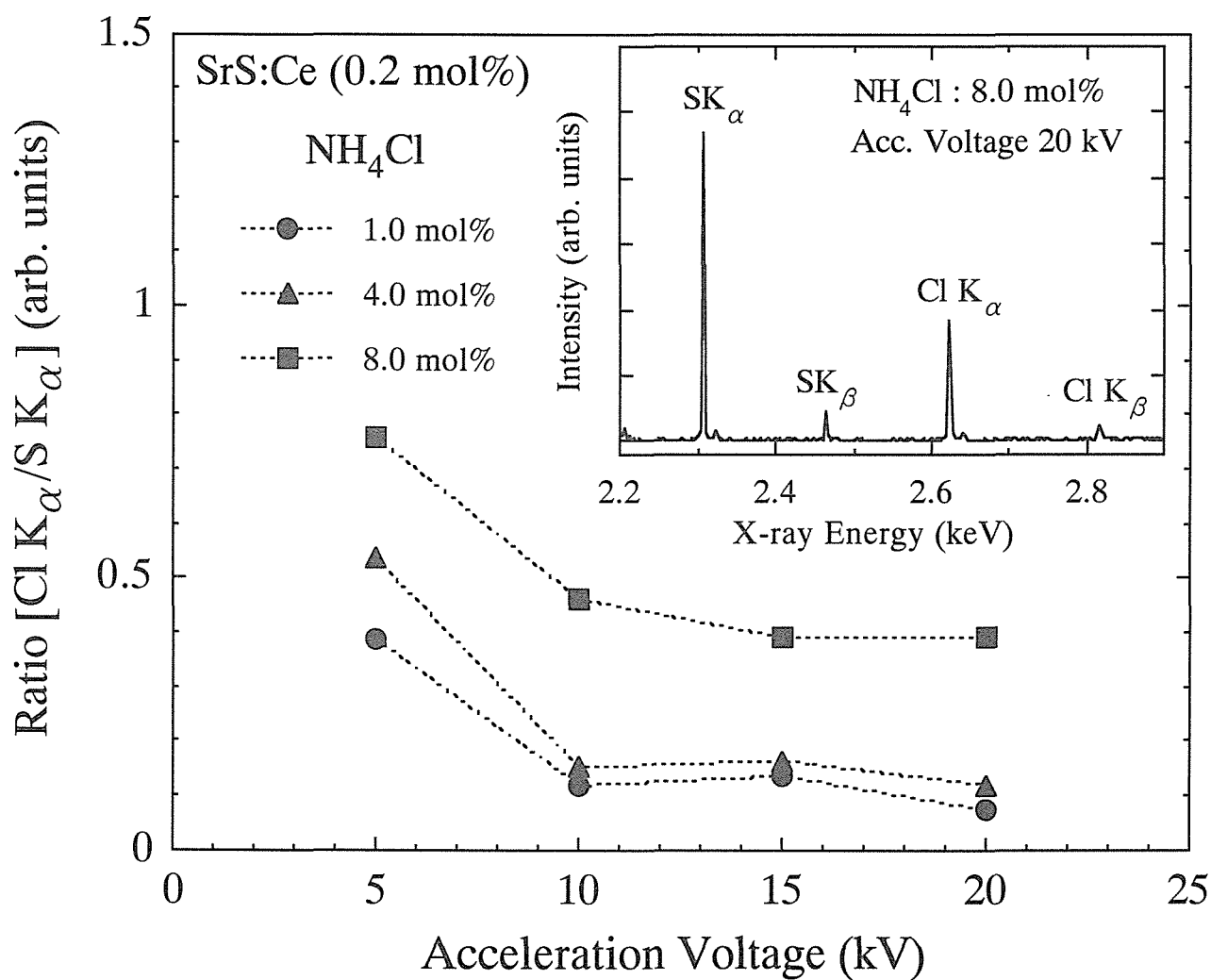


図 Ap3-3-4 NH<sub>4</sub>Cl の添加濃度を変化させて作製した SrS:Ce 粉末蛍光体の Cl の蛍光体表面から深さ方向への分布．挿入図は，NH<sub>4</sub>Cl を 8.0 mol% 添加して作製した試料に加速電圧 20 keV の電子線を照射した場合の，電子プローブ微小分析法 (EPMA) による測定結果である．

$$R = 250 \frac{A}{\rho} \left( \frac{E}{Z^{1/2}} \right)^n, \quad n = \frac{1.2}{1 - 0.29 \log_{10} Z} \quad (\text{Ap3-3-1})$$

ただし、R は侵入深さ (Å)、E は一次電子の入射時のエネルギー (kV)、

$\rho$  はバルク密度、A は分子量、Z は平均原子番号である。

より、加速電圧 5 kV の場合の電子線の侵入深さは約 0.3  $\mu\text{m}$ 、10 kV の場合は約 1.7  $\mu\text{m}$  と計算される。これより、SrS:Ce 結晶の表面付近 (表面から約 1  $\mu\text{m}$  未満の領域) に Cl が多く分布し、表面から深さ約 1.7  $\mu\text{m}$  以上の領域では、Cl が均一に分布しているものと推察される。

### Ap3-3-2. PL 特性

図 Ap3-3-5 に室温条件下における PL (Photoluminescence) スペクトルを示す。挿入図は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加していない粉末試料の PL 励起スペクトルである。PL 励起スペクトルを見ると、SrS:Ce 粉末蛍光体は、260 nm 付近に観測される SrS 母体のバンド間吸収に起因する励起帯と、430 nm 付近に観測される SrS 母体内に局在化された  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 間の吸収に起因する励起帯の 2 つの励起帯を有する。<sup>(Ap3-11)</sup> 図 Ap3-3-5(a) は、励起光源に重水素ランプを用い、励起波長をそのランプ光より分光した 430 nm とし、(b) は、励起波長を 250 nm とした場合である。すべてのスペクトルにおいて、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の内殻遷移  $5d \rightarrow 4f$  ( $^2F_{5/2}$ )、 $5d \rightarrow 4f$  ( $^2F_{7/2}$ ) に対応した、2 つのブロードな発光帯が観測された。<sup>(Ap3-2)</sup> 図 Ap3-3-5(a) より、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加することにより、発光強度が増加し、1.0 mol% 添加した場合に最大発光を示した。つまり、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加によるフラックス効果により、SrS 母体中に多く取り込まれていると考えられる。しかし、それ以上添加した 4.0 mol% の場合では、ピーク波長の長波長側へのシフトと共に PL 強度が低下する。次に、図 Ap3-3-5(b) を見ると、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加量の増加に伴い、PL 強度は減少する。このスペクトルは、SrS:Ce 結晶粒の比較的表面付近に存在する  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が起源である。結晶の表面付近には Cl が多く存在しているために、発光強度が低下していると考えられる。一方、スペクトルの形状を見ると、図 3-3-5(a)、(b) とともに  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度の変化により、480 nm 付近の発光帯に対する 540 nm 付近の発光帯の比が変化していることがわかる。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を

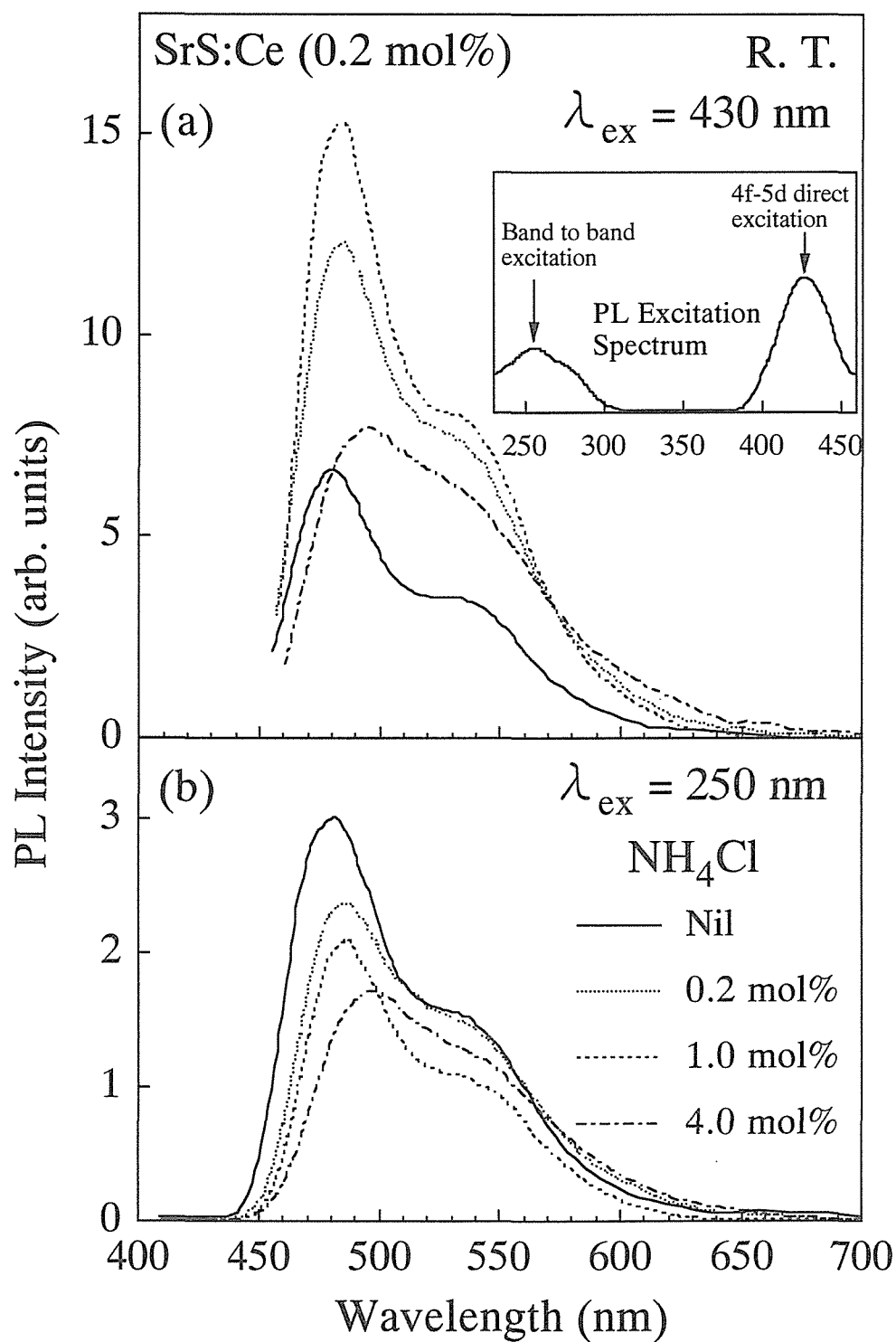


図 Ap3-3-5  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度を変化させた SrS:Ce 粉末蛍光体における PL スペクトル。  
 (a) は励起波長を 430 nm, (b) は 250 nm とした場合である。挿入図は,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加していない試料における PL 励起スペクトルである。測定は, 室温条件下において行った。

添加しない場合と比較して、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 0.2 mol% 添加した場合には、ピーク波長の長波長側へのシフトと 540 nm 付近の発光成分の増大が見られる。しかし、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度を 1.0 mol% とすることにより、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加しない場合とほとんど同じスペクトルが得られた。さらに、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度を高くした場合には、再び、長波長側へのシフトが見られるとともに、長波長側の発光成分が大きくなる。このようなスペクトルの変化に関する考察は後述する。

## Ap3-4. フラックス効果のメカニズム

$\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加によるフラックス効果のメカニズムについて議論する。評価試料として、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を無添加 (Nil) または 1.0 mol% 添加して、Ar 雰囲気中にて 600~1200°C で 2 時間焼成したものを用意した。

図 Ap3-4-1 に作製した粉末蛍光体の表面 SEM 像を示す。(a) と (b) は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加せずに 900 または 1200°C で焼成を行った試料、(c) と (d) は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 1.0 mol% 添加して 900 または 1200°C で焼成を行った試料の SEM 像である。まず、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  無添加の試料の場合を見ると、焼成温度が 900°C 以下の場合では、出発母体の SrS 粉末の粒子形状とほとんど変化は見られなかった。また、1000°C 以上の焼成温度においても、部分的に再構成されたと思われる SrS:Ce 粒子が観察されたが、同時に出発母体に見られた長細い棒状の粒子も多数観察された。一方、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 1.0 mol% 添加した場合には、低い焼成温度 (600°C) では、出発母体に依存する棒状の粒子が支配的であるが、900°C にまで焼成温度を高くすることにより、棒状の粒子とともに再構成されたと思われる小さな粒状の粒子が観察される。さらに焼成温度を高くして 1000°C とすることにより、棒状の粒子がなくなり、再構成されたと思われる粒子のみ観察され、1200°C と焼成温度を高くすることにより、その粒子サイズが大きくなった。つまり、1000°C 以上の焼成温度にて、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  によるフラックス効果が顕著になることがわかる。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  は昇華型の物質であり、昇華点 337°C にて  $\text{NH}_3$  と  $\text{HCl}$  に分解され、<sup>(Ap3-12)</sup>  $\text{HCl}$  は気化してしまう。しかし、先の結果より、Cl が何らかの形で結晶成長の促進に関与し、最終的に蛍光体内部に残留すると考えられる。つまり、

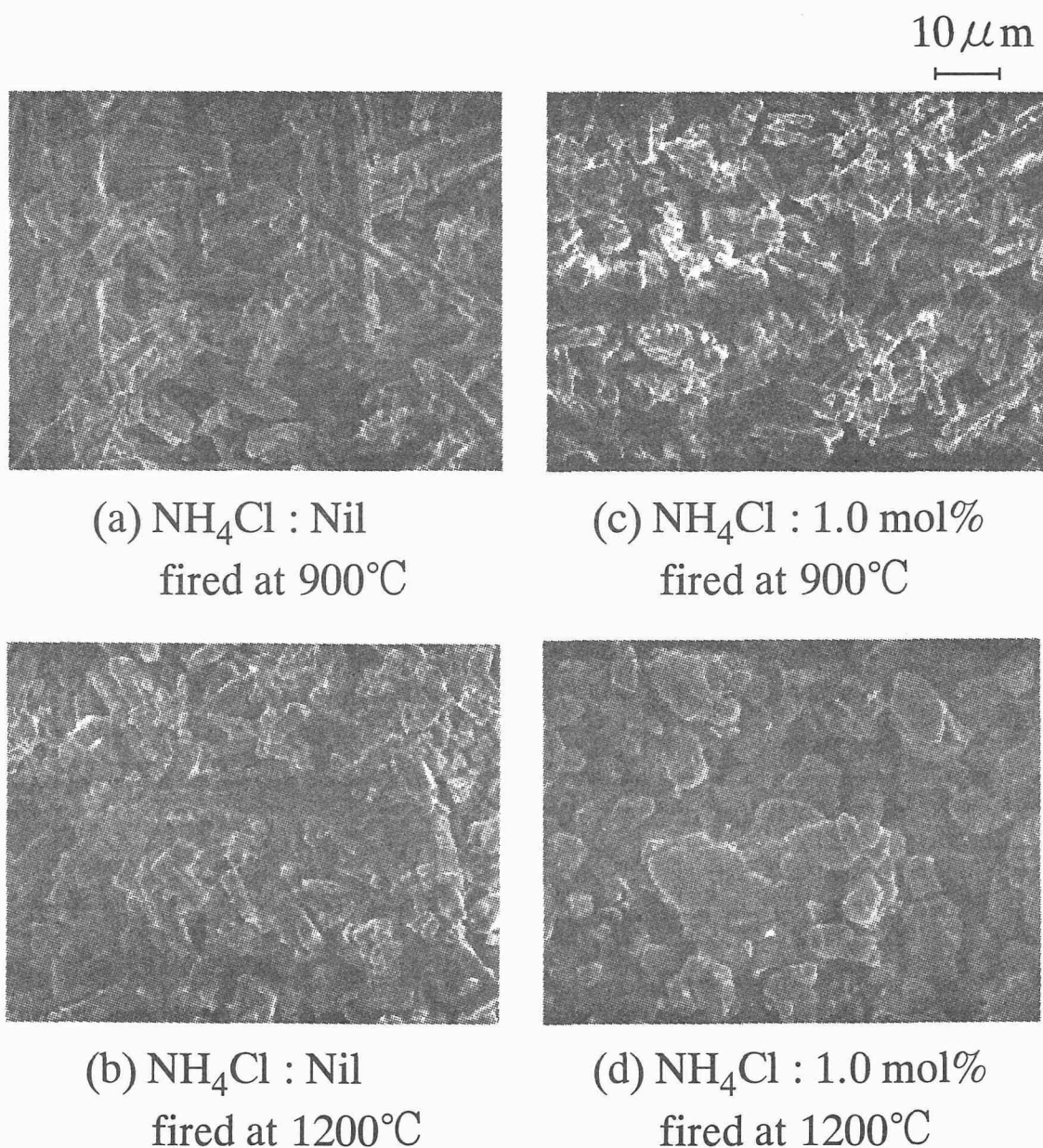
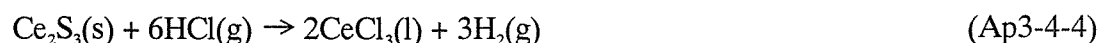
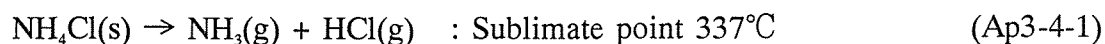


図 Ap3-4-1  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度，ならびに焼成温度を変化させて作製した  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体における表面 SEM 像 (Top View)．(a) と (b) は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加せずに 900 または 1200°C で焼成を行った試料，(c) と (d) は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 1.0 mol% 添加して 900 または 1200°C で焼成を行った試料の SEM 像である．

HCl と SrS が化学反応を起こし、融点が 873°C である SrCl<sub>2</sub> が生成され、この SrCl<sub>2</sub> が中間生成物となり、焼成中の液相状態を作り出し、結果的に粒子の成長へと導いているものと考えられる。このことは、粉末蛍光体作製時に、NH<sub>4</sub>Cl の代わりに SrCl<sub>2</sub> を用い [Cl の濃度は同じ (1.0 mol%) である]、同様に焼成した場合において、NH<sub>4</sub>Cl を添加した場合よりも、SrCl<sub>2</sub> を添加した場合の方が、結晶粒のサイズが大きかったことから示唆できる。また、蛍光体作製時に、付活剤を Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ce 濃度 : 0.2 mol%、NH<sub>4</sub>Cl : 0.6 mol%) の代わりに CeCl<sub>3</sub> (Ce 濃度 : 0.2 mol%) を用いることにより、発光強度が増加することを確認した。これより、NH<sub>4</sub>Cl 中の Cl は、中間生成物 SrCl<sub>2</sub> を生成して SrS 結晶粒を成長させるだけでなく、同時に CeCl<sub>3</sub> (融点 : 822°C) も生成して、Ce<sup>3+</sup> 発光中心を SrS 格子中へと導く働きがあると考えられる。以下に、NH<sub>4</sub>Cl を添加し、焼成温度を 1000°C 以上にした場合において生じる化学反応をまとめる。



## Ap3-5. Ce<sup>3+</sup> 発光中心の周りの結晶場の変化

Ce は、SrS 母体において、3 価もしくは 4 価の陽イオンとして存在する。発光として観測されるのは、3 価の Ce<sup>3+</sup> として付活された場合のみである。図 Ap3-3-5 に見られたように、NH<sub>4</sub>Cl の添加量により、発光スペクトルの強度や形状が変化した。これは、Ce<sup>3+</sup> の 5d 励起準位が最外殻であるために、周りの結晶場の影響を受けやすいということが原因である。そこで、Ce<sup>3+</sup> 発光中心が NH<sub>4</sub>Cl の添加、つまり Cl により、どのような影響を受けるのかを検討する。

図 Ap3-5-1 の (a) と (b) は、それぞれ NH<sub>4</sub>Cl を添加していない試料および 1.0 mol% 添加した試料の液体ヘリウム温度条件下 (4.2 K) における EPR (Electron Paramagnetic

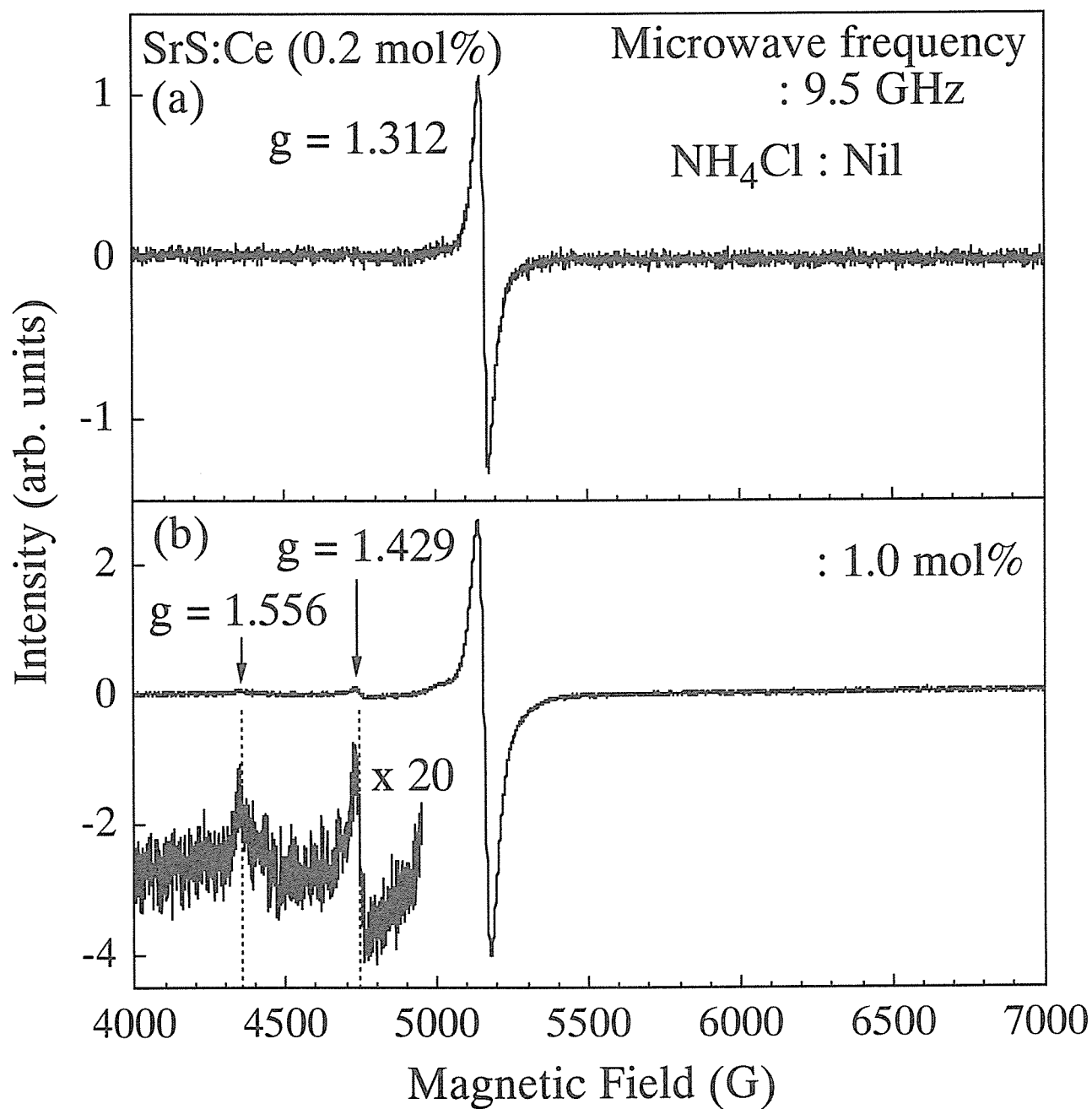


図 Ap3-5-1 (a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加していない試料および (b) 1.0 mol% 添加した試料の液体ヘリウム温度条件下 (4.2 K) における EPR (Electron Paramagnetic Resonance) スペクトル. マイクロ波は 9.5 GHz とした.



Resonance) スペクトルである。マイクロ波は 9.5 GHz とした。Ce の EPR 信号は、Ce が 3 価の陽イオンの場合において、4f 軌道に電子が 1 個存在する場合にのみ観測することができる。図 Ap3-5-1 を見ると、NH<sub>4</sub>Cl の添加の有無に関わらず、約 5200 G の位置にピークが観測される。次式より、<sup>(Ap3-13)</sup>

$$h\nu = g\mu_B H \quad (\text{Ap3-5-1})$$

(ただし、 $\mu_B$ : ボーア磁子 =  $9.2741 \times 10^{-24}$  [J/T])

この EPR 信号に対応する g 値は、1.312 と求められる。4f 軌道に電子が 1 個存在する場合、<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> 基底状態の  $\Gamma_7$  軌道のみを考慮に入れると、g 値の理論値は  $10/7 = 1.4286$  である。得られた g 値(=1.312) が理論値と異なっているのは、同じ対称性を持つ上の準位、つまり <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 励起状態の  $\Gamma_7$  軌道と混在していることが原因であると考えられる。<sup>(Ap3-14)</sup> また、この g 値 (= 1.312) に対応する信号は、周りに欠陥などが存在しないような八面体対称性の保たれた Ce<sup>3+</sup> 発光中心に起因すると考えられる。<sup>(Ap3-14~16)</sup> しかし、図 Ap3-5-1 を見ると、NH<sub>4</sub>Cl を添加しない場合ではこの信号は上下対称であるが、NH<sub>4</sub>Cl を 1.0 mol% 添加した場合は上下非対称となっていることがわかる。また、図 Ap3-5-1(a) における EPR 信号の線幅が 3.2 mT であるのに対し、(b) における線幅は 4.2 mT であった。このように、スペクトルの対称性が失われたり、ブロード化が生じるのは、Ce<sup>3+</sup>-Ce<sup>3+</sup> 複合中心のように Ce<sup>3+</sup> 発光中心が近接して相互作用していることや、<sup>(Ap3-14, 16)</sup> Ce<sup>3+</sup> 発光中心近傍に Cl<sup>-</sup> イオンが存在していることが原因であると考えられる。図 Ap3-5-1 におけるスペクトルの変化は、主として後者によると考えている。つまり、Ce<sup>3+</sup> 発光中心近傍に Cl<sup>-</sup> イオンが存在することにより、g 値が変動するほどではないが、完全な八面体対称性が崩れた Ce<sup>3+</sup> 発光中心が生成していると考えられる。一方、NH<sub>4</sub>Cl が 1.0 mol% の試料では、この信号の強度が無添加の試料と比較して 2~3 倍となっている。これは、NH<sub>4</sub>Cl を 1.0 mol% 添加することにより、Ce を SrS 格子中に 3 価の Ce<sup>3+</sup> 発光中心として多く取り込まれていることを示唆する。この Ce<sup>3+</sup> 発光中心の取り込み量の増加が、図 Ap3-3-5(a) における Ce<sup>3+</sup> 発光中心の直接励起をした場合の PL 強度の増加を引き起こしている。図 Ap3-5-1(b) において NH<sub>4</sub>Cl を 1.0

mol% 添加した試料の場合にのみ、4360 G および 4740 G に主信号 ( $g = 1.312$ ) の約 1/40 の強度である信号が観測される。これは Ap3-5-1 式より、 $g = 1.556$  (4360 G) および 1.429 (4740 G) とそれぞれ求められる。これらの信号は、最近接の位置に欠陥や Cl などが存在し、著しく対称性が失われた  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の存在を示唆するものであると考えられる。

次に、Cl が蛍光体中に存在することによる  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の周りの結晶場の変化を、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心のフォノン構造を観測することによりを調べる。図 Ap3-5-2 に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度を変化させた  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体の PL スペクトルを示す。これは、10 K の温度条件下において測定を行った。励起光源には Xe ランプを用い、励起波長をそのランプ光より分光した 260 nm とした。 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d \rightarrow 4f (^2F_{5/2})$  と  $5d \rightarrow 4f (^2F_{7/2})$  に対応した、約 480 nm と約 540 nm をピーク波長とする 2 つのブロードな発光帯に微細構造が観測される。これらは、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d \rightarrow 4f (^2F_{5/2} : \Gamma_7, \Gamma_8)$ 、 $5d \rightarrow 4f (^2F_{7/2} : \Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8)$  の遷移 (図 Ap3-5-3 参照) に起因したフォノン構造に対応する。<sup>(Ap3-2)</sup> 挿入図は、各フォノンシリーズの拡大図である。(a)、(b) は、440~460、(c)、(d) は、500~520 nm の範囲で拡大している。また、(a)、(c) は励起波長を 260 nm とした場合、(b)、(d) は同じ試料において、励起波長を 420 nm とした場合である。矢印は、各フォノンシリーズに対応するゼロフォノン線である。ゼロフォノン線の位置は、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加しても変化しないことがわかる。つまり、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の  $5d-4f(^2F_{5/2})$  間および  $5d-4f(^2F_{7/2})$  間のエネルギー差に変化はないといえる。しかし、フォノン構造自体は、ゼロフォノン線も含めたすべてのフォノン線において、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加することにより不鮮明になる。また、このフォノン構造は、それぞれ出現するピーク位置はすべて同じで、かつピークの数も同じである。つまり、観測されたフォノン構造は、同じ結晶場を持つ  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心に起因している信号であると考えられ、このフォノンシリーズは、周りの欠陥や Cl に影響を受けていない八面体対称性を有する  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心に起因していると推測される。挿入図より、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加しない試料では、励起波長を変化させても、フォノン構造に変化は見られない。これに対して、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加した試料においては、母体励起を行った場合のフォノン構造が、Ce の直接励起を行った場合に比べて不鮮明になる。これは観測している  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が異なっていることが原因であると考えられる。260 nm 励起では、SrS 母体のバンド間励起であるために、蛍光体の表面付

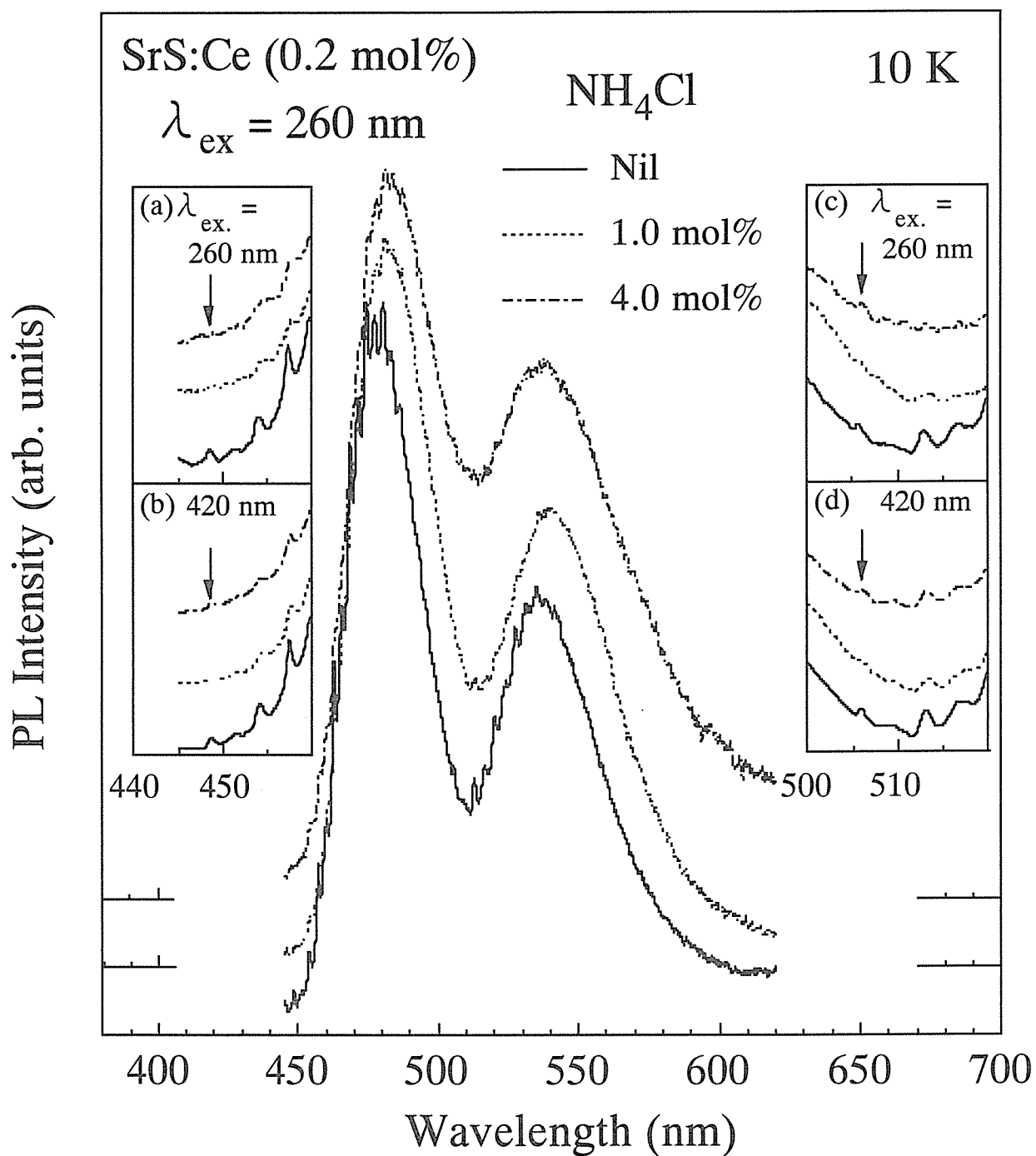


図 Ap3-5-2 NH<sub>4</sub>Cl の添加濃度を変化させた SrS:Ce 粉末蛍光体の PL スペクトル．10 K の温度条件下において測定を行った．励起光源には Xe ランプを用い，励起波長をそのランプ光より分光した 260 nm とした．挿入図の (a), (b) は 440～460, (c), (d) は 500～520 nm の範囲を拡大した図である．また，(a), (c) は励起波長を 260 nm とした場合，(b), (d) は励起波長を 420 nm とした場合である．矢印は，各フォノンシリーズに対応するゼロフォノン線を表す．

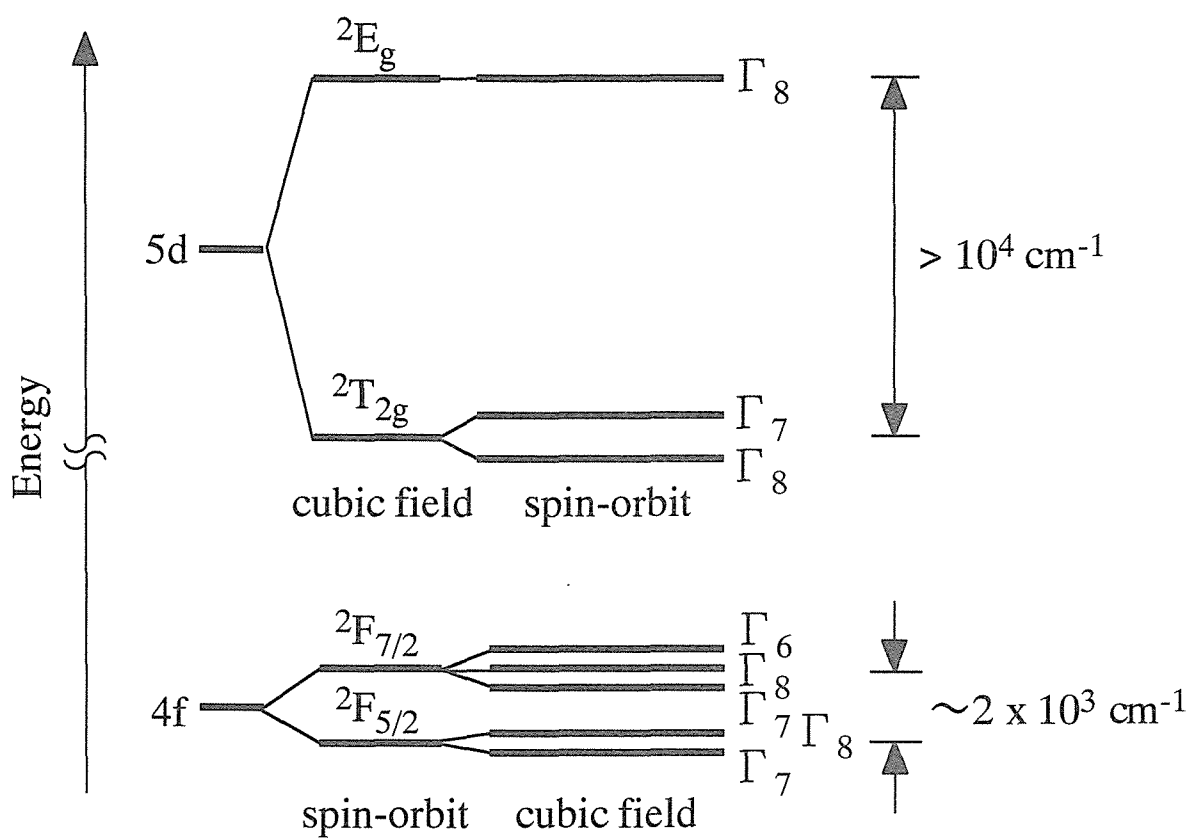


図 Ap3-5-3  $\text{Ce}^{3+}$  のエネルギー準位図 (八面体対称の場合)

近の  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心を観測し、420 nm 励起は、SrS 母体に吸収されずに  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の 4f-5d 間を直接励起するために、蛍光体表面から比較的内部 (1  $\mu\text{m}$  程度) までの  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心を観測していると考えられる。260 nm 励起の場合にフォノン構造が不鮮明になるのは、蛍光体の表面付近に Cl が多く存在し、八面体対称性を有する  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が減少していることが原因であると考えられる。最後に、スペクトルのピークシフトと形状に関して考察する。図 Ap3-5-2 を見ると、図 Ap3-3-5 と同様に、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加することにより、2つのブロードな発光ピークがそれぞれ長波長側に約 5 nm シフトし、かつ 2つの発光帯の強度比も変化していることがわかる。図 Ap3-3-5 の場合には、測定条件が室温であることから、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の発光だけでなく、SrS 母体自体の発光も同時に観測されている可能性があった。しかし、この場合には、10 K 条件下における PL スペクトルであることから、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の発光のみを観測している。つまり、このようにスペクトルのピークシフトと形状が変化するのは、フォノン構造が観測されないような、欠陥や Cl により周りの結晶場の影響を及ぼされた  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が多く存在していることが原因であると考えられる。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加することにより、欠陥や Cl により影響を及ぼされた  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が多く存在していることは、図 Ap3-5-1 の EPR スペクトルの結果からも示唆される。以上より、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加した場合の SrS:Ce 粉末蛍光体から得られる発光は、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Cl-V}_{\text{Sr}}$  複合中心のような、欠陥や Cl により周りの結晶場の影響を及ぼされた  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が起源であると推察される。

## Ap3-6. SrS 母体へ及ぼす影響

Cl が SrS 母体中に残留することによる SrS 母体への影響について検討を行う。熱ルミネセンス (TL : Thermoluminescence) によるグローカーブを測定することにより、SrS 母体内にどのようなトラップセンターが存在するのかを調べた。測定は、試料を液体窒素温度 (77 K) まで冷やして重水素ランプによる紫外光を一定時間照射し、昇温速度を 4~15 K/min. として 600 K まで上昇させることにより行った。図 Ap3-6-1 は、このようにして測定した、100 K から 600 K の温度領域における熱ルミネセンスによるグローカーブである

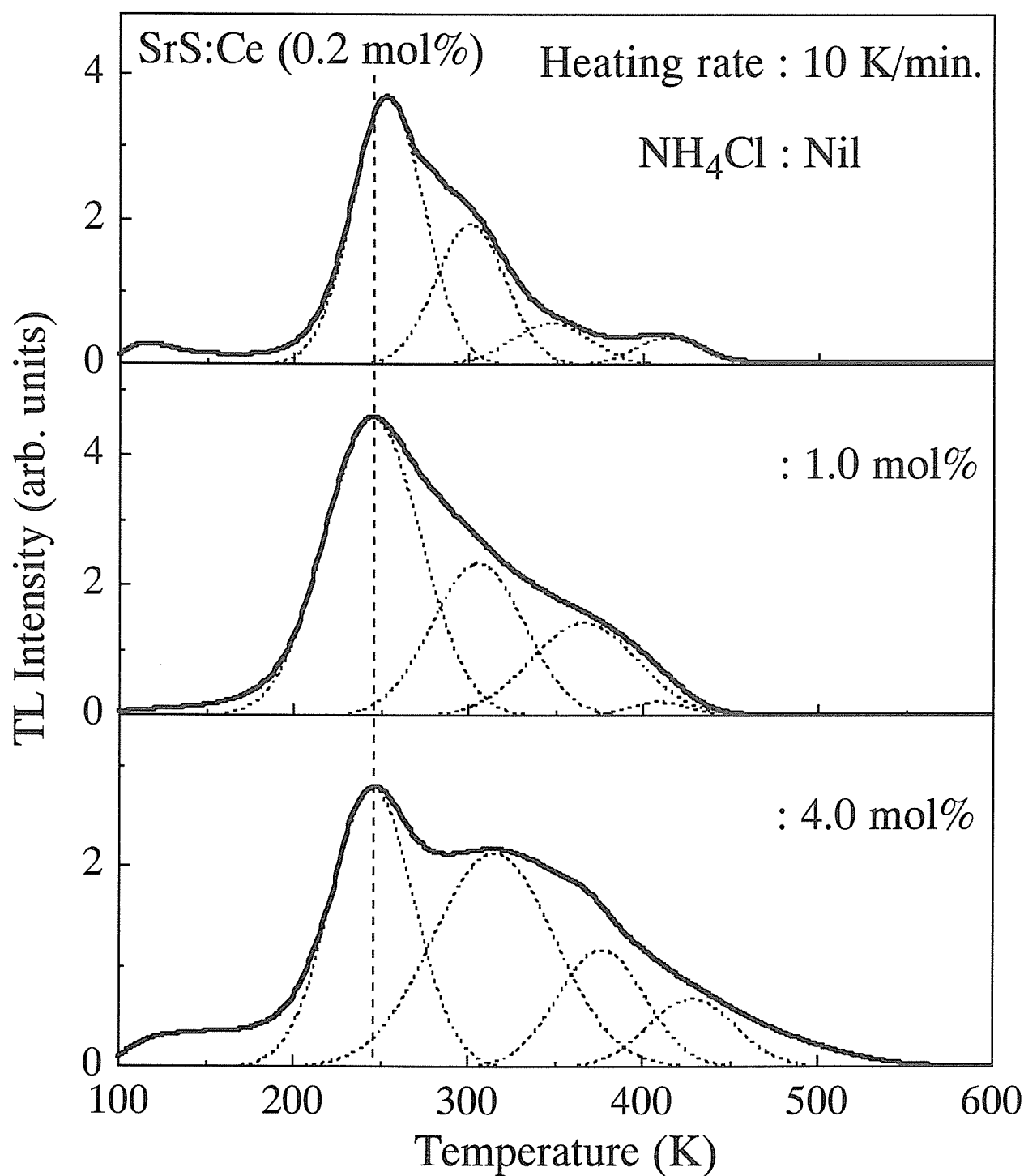


図 Ap3-6-1  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度を変化させた  $\text{SrS:Ce}$  粉末蛍光体のグローカーブ．昇温速度は 10 K/min. とした．これらのグローカーブは，ピーク値において規格化したものである．点線は，グローカーブをガウス曲線にフィッティングして波形分離したものである．

(昇温速度は 10 K/min.)。これらのグローカーブは、ピーク値において規格化した。点線は、グローカーブをガウス曲線にフィッティングして波形分離したものである。NH<sub>4</sub>Cl を添加していない場合に、253、310、341 および 413 K にピークが観測される。Hoogenstraaten 法により、トラップの深さ (活性化エネルギー) を求めると、<sup>(Ap3-17)</sup> それぞれ、0.3 eV (253K)、0.4 eV (310K)、0.4 eV (341K) および 0.6 eV (413K) が得られる。NH<sub>4</sub>Cl を添加することにより、主ピークが、約 10 K 低温側にシフトする。また、高温側の TL 成分が大きくなる。それに伴い、波形分離したピーク温度も高温側にシフトする。つまり、欠陥準位がより深くなっていることが示唆される。図 Ap3-6-2 に考えられるトラップセンターを示す。NH<sub>4</sub>Cl を添加しない場合には、Ce<sup>3+</sup> 発光中心、Sr 欠陥および S 欠陥により、トラップセンターが形成されていると考えられる。特に、250 K 付近に観測される最も発光の強いピークは、NH<sub>4</sub>Cl を添加することによりシフトすることから、NH<sub>4</sub>Cl を添加しない場合には Ce<sup>3+</sup> 発光中心が関与し、NH<sub>4</sub>Cl を添加した場合には Ce<sup>3+</sup> 発光中心と Cl が結びついたトラップセンターであると推測される。このグローカーブ測定は、SrS 母体の吸収によるトラップ準位への電子捕獲・緩和、つまり SrS 結晶粒の表面付近を観測したものである。SrS 結晶粒の表面付近には、前述したように、Cl が多く存在していると考えられる。よって、NH<sub>4</sub>Cl を添加した場合の高温側の成分は Cl が関与している可能性が高いと思われる。

図 Ap3-6-3 に、室温にて測定した PL 励起スペクトルを示す。これらのスペクトルは、483 nm、つまり Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 5d→4f (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>) の発光をモニターすることにより測定したものである。これらのスペクトルはピーク値において規格化した。図を見ると、240~320 nm に SrS 母体の吸収、400~460 nm に Ce<sup>3+</sup> 発光中心の 4f-5d 遷移の吸収が観測される。まず、400~460 nm に観測される Ce<sup>3+</sup> 発光中心の励起帯について考察する。NH<sub>4</sub>Cl の添加の有無に関わらず、約 430 nm にピークが観測される。しかし、NH<sub>4</sub>Cl の添加量の増加と共に、励起帯がブロードになっていることがわかる。つまり、欠陥や Cl により結晶場の影響を受けた Ce<sup>3+</sup> 発光中心が生成されていることが示唆される。続いて、240~320 nm に観測される SrS 母体の励起帯について考察する。NH<sub>4</sub>Cl を添加しない試料においては 260 nm にピークが観測され、かつ 280 nm 付近にショルダーが見られる。この場合は、SrS 母体の X-X 吸収が支配的である。一方、NH<sub>4</sub>Cl の添加濃度が 1.0、4.0 mol% の場合では、

$\text{Ce}_{\text{Sr}}^{3+} + e^-$	donor
$\text{Cl}_{\text{S}}^- + e^-$	donor
$\text{Ce}_{\text{Sr}}^{3+} + e^-$ $\text{V}_{\text{S}} + e^- + e^-$ $\text{V}_{\text{Sr}}^+ h^+ + h^+$	donor
$\text{V}_{\text{S}} + e^- + e^-$	double donor
$\text{Ce}_{\text{Sr}}^{3+} + e^-$ $\text{Cl}_{\text{S}}^- + e^-$	double donor
$\text{Ce}_{\text{Sr}}^{3+} + e^-$ $\text{V}_{\text{S}} + e^- + e^-$	triple donor
$\text{Ce}_{\text{Sr}}^{3+} + e^-$ $\text{V}_{\text{Sr}}^+ h^+ + h^+$ $\text{Ce}_{\text{Sr}}^{3+} + e^-$	neutral
$\text{Ce}_{\text{Sr}}^{3+} + e^-$ $\text{Cl}_{\text{S}}^- + e^-$ $\text{V}_{\text{Sr}}^+ h^+ + h^+$	neutral
$\text{Cl}_{\text{S}}^- + e^-$ $\text{Cl}_{\text{S}}^- + e^-$ $\text{V}_{\text{Sr}}^+ h^+ + h^+$	neutral
$\text{V}_{\text{Sr}}^+ h^+ + h^+$	double acceptor
$\text{Ce}_{\text{Sr}}^{3+} + e^-$ $\text{V}_{\text{Sr}}^+ h^+ + h^+$	acceptor

☒ Ap3-6-2 考えられるトラップセンター



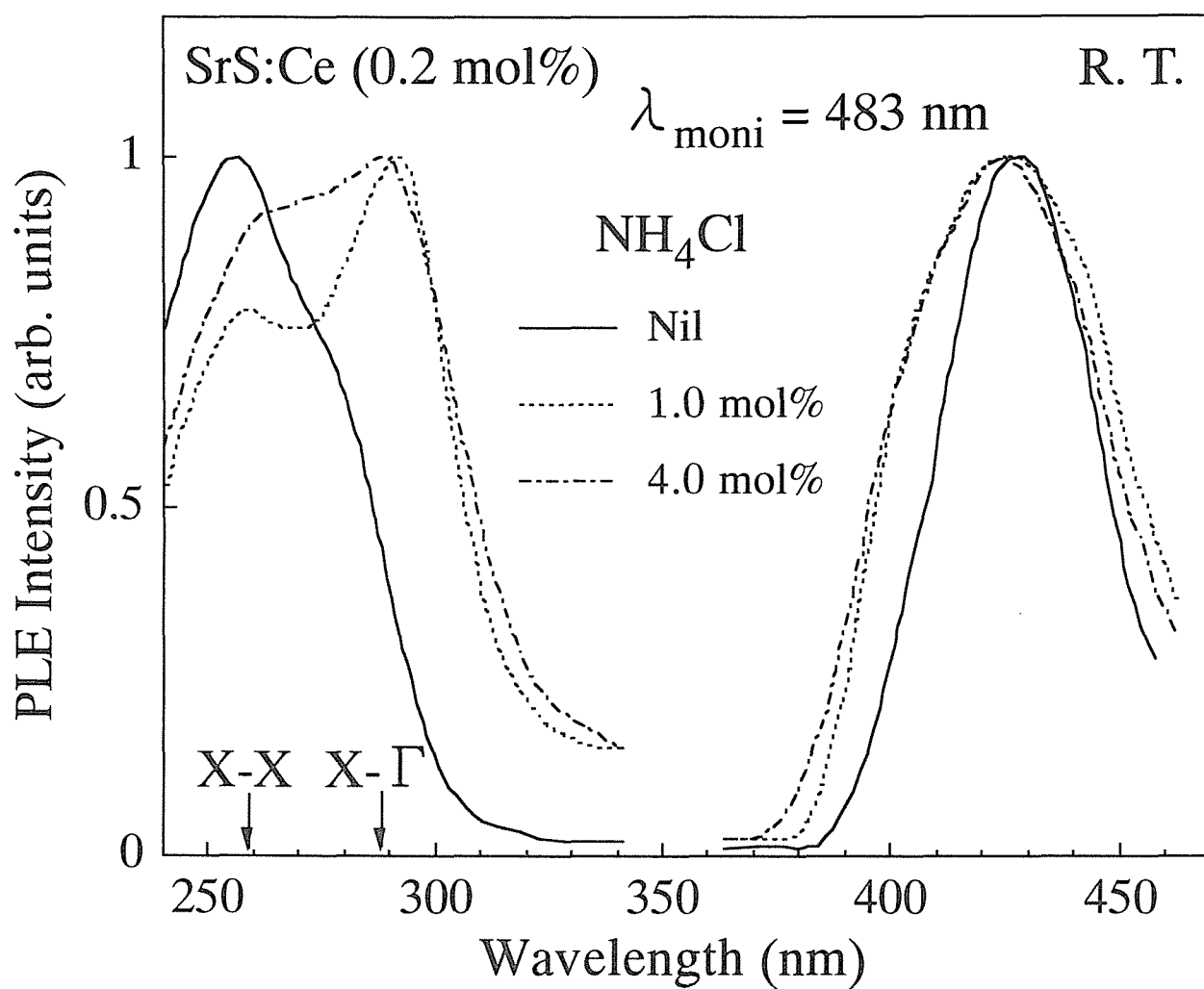


図 Ap3-6-3  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の添加濃度を変化させた  $\text{SrS}:\text{Ce}$  粉末蛍光体の PL 励起スペクトル．モニター波長は 483 nm とした．これらの PL 励起スペクトルは，240～340 nm または 370～460 nm の間に観測されるピーク強度において規格化したものである．

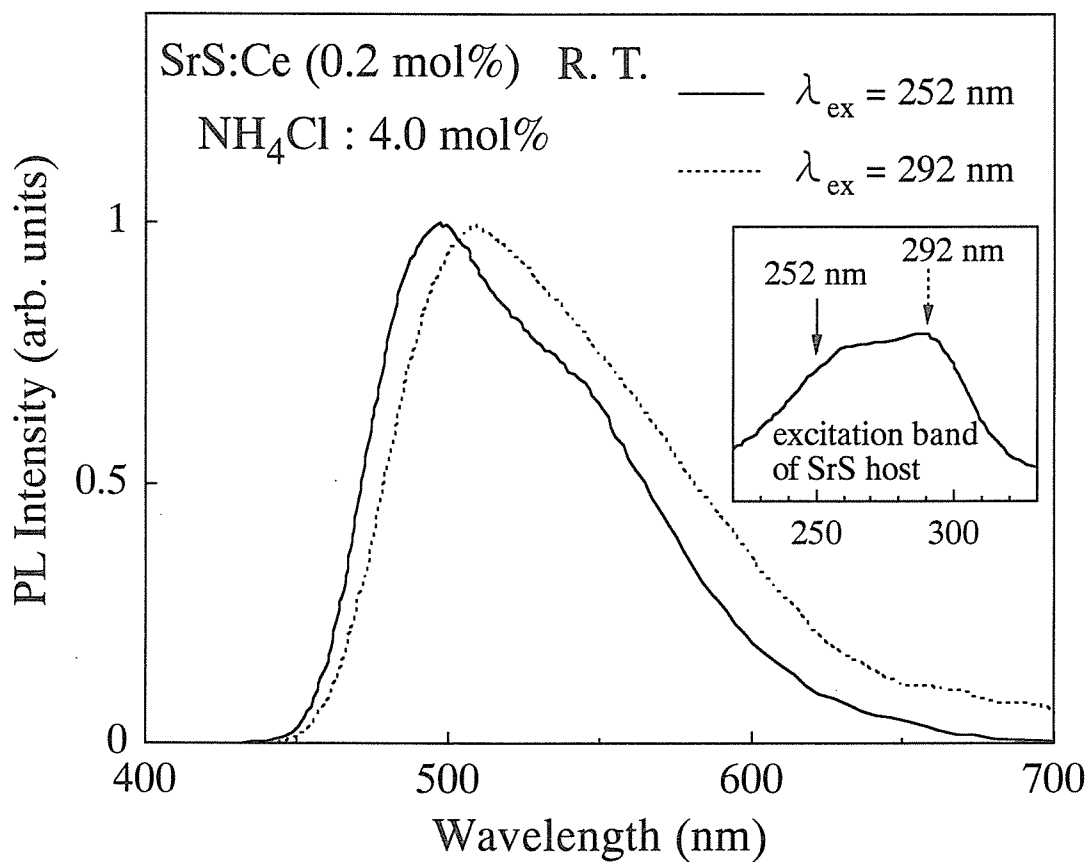


図 Ap3-6-4 NH<sub>4</sub>Cl を 4.0 mol% 添加した粉末試料において励起波長を変化させて測定した PL スペクトル．励起波長は 252 nm (4.92 eV) と 292 nm (4.25 eV) に選択した．測定は，室温条件下において行った．挿入図は，同試料における PL 励起スペクトルである．

290 nm 付近にピークが観測される。これは、欠陥や Cl により新たに生成されたトラップ準位に起因した励起帯であると思われる。SrS 母体のバンド間励起を行った場合の PL 発光の低下は、このようなトラップ準位の生成が原因であると考えられる。

図 Ap3-6-4 に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 4.0 mol% 添加した場合の励起波長を変化させた PL スペクトルを示す。励起波長は 252 nm (4.92 eV) と 292 nm (4.25 eV) に選択した。252 nm は SrS 母体の X-X 間の励起、292 nm は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加することにより生成された欠陥や Cl による欠陥準位を介した励起である。図より、292 nm 励起の場合は、252 nm の場合より、スペクトルが 11 nm 長波長側にシフトしていることがわかる。これらのスペクトルは、異なる結晶場を有する Ce の発光に起因していると考えられる。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を 4.0 mol% 添加した場合には、八面体対称性を有する  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心の存在は少なく、252 nm 励起の場合においても、欠陥や Cl により結晶場の影響を受けた  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心が起源となり、ピーク波長 497 nm のスペクトルが得られる。しかし、欠陥や Cl による欠陥準位を介した励起を行うと、252 nm 励起の場合に関与する  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心よりも影響を受けた (5d-4f 間のエネルギー差が小さくなった)  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心にエネルギーが伝達され、発光していると考えられる。

## Ap3-7. まとめ

本章では、SrS:Ce 粉末蛍光体に  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加した場合の、SrS:Ce の結晶性ならびに発光特性の改善、また Cl が  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心や SrS 母体に及ぼす影響について検討を行った。

$\text{NH}_4\text{Cl}$  には、SrS:Ce 結晶の粒子の成長を促進させるフラックス効果があることがわかった。同時に、 $\text{Ce}^{3+}$  発光中心を SrS 格子中へ多く取り込ませる効果も有していることがわかった。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  のフラックス効果は、焼成温度を 1000°C 以上にすることにより顕著になった。しかし、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  を添加することにより、Cl が蛍光体表面付近に多く残存して母体内に新たな欠陥準位を形成した。この欠陥準位の形成により、SrS 母体のバンド間励起を行った場合の発光は低下した。また、Cl は  $\text{Ce}^{3+}$  発光中心近傍に存在して、 $\text{Ce}^{3+}\text{-Cl-V}_{\text{Sr}}$  のような複合中心を形成し、発光スペクトルの長波長シフトを引き起こすことがわかった。

## 参考文献

- (Ap3-1) W. Lehmann and F. M. Ryan: J. Electrochem. Soc. **118** (1971) 477.
- (Ap3-2) N. Yamashita and Y. Michitsuji: J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 2932.
- (Ap3-3) R. H. Mauch, K. O. Velthaus, G. Bilger and H. W. Schock: J. Cryst. Growth **117** (1992) 964.
- (Ap3-4) K. Onisawa, Y. Abe, T. Nakayama and M. Hanazono: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 314.
- (Ap3-5) T. Tohda, M. Okajima, M. Yamamoto and T. Matsuoka: Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 2786.
- (Ap3-6) K. O. Velthaus, B. Huttel, U. Troppenz, R. Herrman and R. H. Mauch: *1997 SID Int. Symp. Dig. Tech. Pap., Boston, Massachusetts, 1997* (Society for Information Display, Santa Ana, CA, 1997) p. 411.
- (Ap3-7) Y. Inoue, K. Tanaka, S. Okamoto, K. Kobayashi and K. Takizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 4335.
- (Ap3-8) T. Morishita, H. Matsuyama, M. Matsui and M. Wakiyara: Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 6732.
- (Ap3-9) H. Kawai, T. Abe and T. Hoshina: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) 313.
- (Ap3-10) C. Feldman: Phys. Rev. **117** (1960) 455.
- (Ap3-11) B. Huttel, U. Troppenz, K. O. Velthaus, C. R. Ronda and R. H. Mauch: J. Appl. Phys. **78** (1995) 7282.
- (Ap3-12) 玉虫文一他: 「理化学辞典 第3版増補版」、岩波書店 (1981) p. 161.
- (Ap3-13) 大矢博昭、山内淳: 「電子スピン共鳴」、講談社 (1989) p. 19.
- (Ap3-14) J. Kreissl: Phys. Stat. Sol. (b) **180** (1993) 441.
- (Ap3-15) J. Kreissl, B. Huttel, U. Troppenz, K.-O. Velthaus, R. H. Mauch and C. Fouassier: *Proc. 8th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Berlin, 1996* (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996) p. 177.

- (Ap3-16) W. L. Warren, K. Vanheusden, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Tuchman, S. D. Silliman and D. T. Brower: J. Appl. Phys. **80** (1996) 7036.
- (Ap3-17) 蛍光体同学会:「蛍光体ハンドブック」、オーム社 (1987) p. 71.

# 謝辞

本研究は、鳥取大学工学部電気電子工学科、鳥取大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻および博士後期課程情報生産工学専攻在籍中に行ったものである。その長期間、本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、懇切なる御指導を賜りました鳥取大学工学部田中省作教授に深く敬意と感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたって適切な御助言と御教示を賜りました鳥取大学工学部小林洋志教授ならびに同安東孝止教授に深く感謝致します。さらに、本研究を進めるにあたり、数多くの有益かつ的確な御助言と御指導を賜りました鳥取大学工学部大観光徳助教授に心から感謝致します。また、多くの御助言を賜りました鳥取大学工学部北川雅彦助教授ならびに同市野邦男助手に感謝の意を表します。また、国際会議の発表原稿ならびに投稿論文の作成において多くの御助言を賜りました鳥取大学外国人研究員 Virendra Shanker 博士ならびに Alias Daud 博士に厚く御礼申し上げます。

本研究を進めるにあたり、SrS:Cu 粉末蛍光体の御提供や極低温の Photoluminescence 測定における御協力、ならびに数多くの貴重な御助言を賜りました岡山大学教育学部山下信彦教授に心より御礼申し上げます。グローカーブ測定の御協力ならびに多くの有益な御助言を賜りました東京工科大学工学部山元明教授に厚く御礼申し上げます。Cathodoluminescence 測定に御協力頂くと共に、国際会議等で数多くの有益な御助言を賜りました静岡大学電子工学研究所中西洋一郎教授に厚く御礼申し上げます。Electron Paramagnetic Resonance 測定に御便宜をお図らい頂くとともに、多くの貴重な御助言を賜りました静岡大学工学部中村高遠教授に深く感謝致します。Rutherford Back Spectroscopy 測定ならびに Particle Induce X-ray Emission 測定に御協力頂きました広島大学工学部西山文隆助教授に感謝の意を表します。

SrS 粉末および SrS:Ce 高密度焼結ペレットの御提供や、Inductively Coupled Plasma 発光分析や Secondary Ion Mass Spectroscopy 測定に御便宜をお図らい頂き、かつ、数

多くの貴重な御助言を賜りました三井金属鉱業株式会社の八島勇博士、木村浩氏、宮下徳彦氏、神岡鉱業株式会社の松倉大作氏、樋口誠氏、狩野伸自氏に厚く御礼申し上げます。BaTiO<sub>3</sub> 高誘電体層付セラミック基板の御提供および SrS:Ce 薄膜の Scanning Electron Microscope 像の分析の御協力を頂きました TDK 株式会社の長野克人博士、矢野義彦博士、高橋聖樹氏に心より御礼申し上げます。ガラス基板の御提供と ATO 絶縁層、SiON 絶縁層および ITO 透明電極の成膜、ならびに SrS:Ce 発光層成膜後の熱処理 (4-3 節に関連) に御便宜をお図らい頂き、また Quadrupole Mass Spectrometer を御貸与頂きました株式会社デンソーの伊藤信衛氏、片山雅之博士、内田智也氏に深く感謝致します。

本研究の一部は、日本学術振興会、未来開拓学術研究推進事業、研究プロジェクト番号 JSPS-RFTF93R12501 の援助を受けた。記して謝意を表します。

本研究の遂行にあたり、前園正紀氏、芦田充良氏、荒田哲也氏、遠藤利和氏、木多晋裕氏、藤原敏彦氏、江角真一氏、櫻井弾氏、杉尾幸彦氏、徳田尚紀氏、大澤龍氏、束敏正氏、木村隆宏氏、藤原寛之氏、村上正一氏、矢代友博氏、山口健介氏、篠倉明日香氏、岡秀和氏、高須康輔氏をはじめとする鳥取大学工学部電気電子工学科電子物理工学研究室の多くの方々に御支援と御協力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。そして、本研究の遂行にあたり御支援と御協力を頂いた多数の方々に深く感謝致します。

最後に、私を支えてくれた家族に心より御礼申し上げます。

# 研究業績

## 1. 主論文

- (1) H. Fukada, A. Sasakura, Y. Sugio, T. Kimura, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Stabilization of Bluish-Green Luminescent  $\text{Ce}^{3+}$  Centers by Rb Doping in SrS:Ce Thin  
Film Electroluminescent Devices"  
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **41** (2002), in press. - 3, 4 章 -
- (2) H. Fukada, D. Sakurai, N. Tokuda, K. Ohmi, S. Tanaka, H. Kobayashi and  
M. Takahashi:  
"Effect of Thermally Decomposed  $\text{H}_2\text{S}$  Supply on Electroluminescent Characteristics of  
Hybrid Devices Having Thick  $\text{BaTiO}_3$  Dielectric and Thin SrS:Ce Phosphor Films"  
Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **41** (2002) pp. 2150-2154. - 4 章 -
- (3) K. Ohmi, K. Yamabe, H. Fukada, T. Fujiwara, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Blue SrS:Cu Thin-Film Electroluminescent Devices Grown by Hot-Wall Deposition  
Using Successive Source Supply"  
Appl. Phys. Lett. Vol. **73** (1998) pp. 1889-1891. - 5 章 -
- (4) K. Ohmi, T. Fujiwara, H. Fukada, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Hot-wall Deposition Using Alternative Source Supply for SrS Based  
Electroluminescent Phosphor Thin Films"  
J. Cryst. Growth Vol. **214/215** (2000) pp. 950-953. - 5 章 -



## 2. 学術講演、参考論文

### 2-1. 国際会議、学術論文

- (1) V. Shanker, H. Fukada, M. Maesono, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Effect of Zn Codoping on  $\text{Ce}^{3+}$  Emission in  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Electroluminescent Thin Films",  
*Extended Abstracts of the 2nd Int. Conf. Science and Technology of Display Phosphors*,  
*San Diego, CA, USA, 1996* pp. 111-114.
- (2) H. Fukada, K. Ohmi, S. Tanaka, H. Kobayashi, N. Yamashita and H. Yamamoto:  
"Effect of Cl on Luminescent Characteristics of  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Phosphors"  
*Extended Abstracts of the 3rd Int. Conf. Science and Technology of Display Phosphors*,  
*Huntington Beach, CA, USA, 1997* pp. 113-116.
- (3) H. Fukada, K. Ohmi, S. Tanaka, H. Kobayashi and N. Yamashita:  
"Spatial Distribution of Cl in  $\text{SrS}:\text{Ce}$  Powder Phosphors of Large Particle Size"  
*Proc. 4th Int. Display Workshops, Nagoya, Japan 1997* (Institute of Image Information  
and Television Engineers, Tokyo, and Society for Information Display, Japan Chapter,  
Tokyo, 1997) pp. 649-652.
- (4) H. Fukada, K. Yamabe, T. Fujiwara, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Luminescent Characteristics of  $\text{Cu}^+$  Centers in  $\text{SrS}$  Thin Films Prepared by Hot-Wall  
Deposition"  
*Extended Abstracts of the 4th Int. Conf. Science and Technology of Display Phosphors*,  
*Proc. 9th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Bend, Oregon*,  
*USA, 1998* pp. 323-326.

- (5) N. Tokuda, D. Sakurai, H. Fukada, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Reducing the Amount of Sulfur Vacancies in SrS:Ce Thin Film Electroluminescent Devices through H<sub>2</sub>S Supply and ZnS Coevaporation"  
*Proc. 10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, Japan, 2000* pp. 105-108.
- (6) H. Fukada, D. Sakurai, N. Tokuda, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"SrS:Ce Hybrid Electroluminescent Devices with BaTiO<sub>3</sub> Thick-Film Dielectric Layer"  
*Proc. 10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, Japan, 2000* pp. 109-112.
- (7) H. Fukada, Y. Sugio, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Improved Luminescent Properties of SrS:Ce Powder Phosphors through Co-doping with Alkali Metals"  
*Proc. 10th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence, Hamamatsu, Japan, 2000* pp. 113-116.
- (8) K. Ohmi, H. Fukada, N. Tokuda, D. Sakurai, T. Kimura, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Improvement of Efficiency by Controlling Sr and S Vacancies in SrS:Ce Thin Film Electroluminescent Devices"  
*Proc. 21th Int. Display Research Conf. in conjunction with 8th Int. Display Workshops, Nagoya, Japan, 2001* (Institute of Image Information and Television Engineers, Tokyo, and Society for Information Display, San Jose, CA, 2001) pp. 1131-1134.

- (9) H. Fukada, A. Sasakura, T. Kimura, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Stabilization of Blue  $\text{Ce}^{3+}$  Emission by Rb Doping in SrS:Ce Thin Film  
Electroluminescent Devices"  
*Proc. 11th Int. Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence and 2002 Int.  
Conf. on the Sci. and Tech. of Emissive Displays and Lighting, Ghent, Belgium, 2002.*
- (10) V. Shanker, H. Fukada, M. Maesono, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi:  
"Effect of Zn Codoping on  $\text{Ce}^{3+}$  Emission in SrS Electroluminescent Thin Films"  
J. SID **6/1** (1998) pp. 35-38.

## 2-2. 国内学会および研究会発表

### <電子情報通信学会>

- (1) 深田晴己、遠藤利和、木多晋裕、大観光徳、田中省作、小林洋志、山下信彦:  
"青色 EL 発光材料 SrS:Ce, SrS:Cu の発光特性の基礎的評価"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID97-76 (1998) pp. 19-24.
- (2) 藤原敏彦、深田晴己、山部和治、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"Hot Wall 蒸着法により作製した青色発光 SrS:Cu 薄膜 EL 素子"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID98-33 (1998) pp. 31-36.
- (3) 遠藤利和、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 薄膜 EL 素子の発光スペクトルの制御 – 薄膜中の Ce 濃度と電荷補償剤 Na の効果 –"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID98-114 (1999) pp. 25-30.
- (4) 木多晋裕、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"電子線蒸着法による青色発光 SrS:Cu 薄膜 EL 素子の作製と評価 – Cu 添加濃度と熱処理の効果 –"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID98-116 (1999) pp. 37-42.
- (5) 藤原敏彦、大澤龍、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"原料交互供給型 Hot Wall 蒸着法による SrS:Cu,Ag 薄膜 EL 素子の作製と評価"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID99-82 (2000) pp. 49-52.

- (6) 杉尾幸彦、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"青色 EL 材料 SrS:Ce のアルカリ金属添加による発光特性の改善"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID2000-203 (2000) pp. 31-36.
- (7) 深田晴己、杉尾幸彦、櫻井弾、徳田尚紀、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"青色 EL 材料 SrS:Ce 薄膜の作製温度の検討"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID2000-256 (2001) pp. 77-82.
- (8) 深田晴己、櫻井弾、徳田尚紀、大観光徳、田中省作、小林洋志、高橋聖樹:  
"BaTiO<sub>3</sub> 厚膜絶縁層を有する SrS:Ce Hybrid EL 素子における H<sub>2</sub>S 供給方法の検討"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID2000-257 (2001) pp. 83-88.
- (9) 木村隆宏、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"青緑色発光 SrS:Ce 無機薄膜 EL 素子の作製と評価 - Sr、S 欠陥の制御 - "  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID2001-48 (2001) pp. 37-42.
- (10) 篠倉明日香、深田晴己、木村隆宏、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"Rb 添加による SrS:Ce 薄膜 EL 素子の青色純度と EL 動作の安定性の改善"  
電子情報通信学会技術研究報告 Vol. EID2002-16 (2002) pp. 13-18.

<応用物理学会>

- (1) 深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"青緑色発光 SrS:Ce 粉末蛍光体における電荷補償剤の添加効果"  
1996 年秋季 第 57 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 AP 961119-03  
10a-ZL-10 (1996) pp. 1156.

- (2) 深田晴己、芦田充良、荒田哲也、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"青緑色発光 SrS:Ce 粉末蛍光体における PL 強度の温度依存性"  
1997 年春季 第 44 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 971106-03  
28p-ZB-11 (1997) pp. 1216.
- (3) 深田晴己、芦田充良、大観光徳、田中省作、小林洋志、山下信彦:  
"SrS:Ce 粉末蛍光体における発光中心  $Ce^{3+}$  近傍の結晶場に対する Cl の影響"  
1997 年秋季 第 58 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 AP 971120-03  
2p-ZH-10 (1997) pp. 1259.
- (4) 山部和治、藤原敏彦、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"ホットウォール蒸着法による青色発光 SrS:Cu 薄膜 EL 素子の作製と評価"  
1998 年春季 第 45 回応用物理学関係連合講演 講演予稿集 AP 981106-03  
29p-S-6 (1998) pp. 1306.
- (5) 深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志、山下信彦、山元明:  
"SrS:Ce 粉末蛍光体における発光中心  $Ce^{3+}$  近傍の結晶場に対する Cl の影響 (II)"  
1998 年春季 第 45 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 981106-03  
29p-S-8 (1998) pp. 1307.
- (6) 遠藤利和、江角真一、深田晴己、藤本善規、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"Zn、Na を添加した SrS:Ce 薄膜 EL 素子の作製と評価"  
1998 年春季 第 45 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 981106-03  
29p-S-9 (1998) pp. 1307.

- (7) 遠藤利和、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"Zn、Na を添加した SrS:Ce 薄膜 EL 素子の作製と評価 (II)"  
1998 年秋季 第 59 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 AP 981129-03  
15p-ZH-5 (1998) pp. 1203.
- (8) 藤原敏彦、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"Hot Wall 蒸着法による青色発光 SrS:Cu 薄膜 EL 素子の作製と評価 (II)"  
1998 年秋季 第 59 回応用物理学会学術講演 講演予稿集 AP 981129-03  
15p-ZH-6 (1998) pp. 1204.
- (9) 深田晴己、木多晋裕、徳田尚紀、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"電子線蒸着法により作製した SrS:Cu 薄膜におけるアニール処理の効果"  
1999 年春季 第 46 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 981107-03  
28p-ZA-6 (1999) pp. 1404.
- (10) 杉尾幸彦、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 粉末蛍光体の結晶成長過程における Cl の役割"  
1999 年秋季 第 60 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 AP 991128-03 2p-ZD-3  
(1999) pp. 1151.
- (11) 深田晴己、杉尾幸彦、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 粉末蛍光体のアルカリ金属添加による発光特性の改善"  
1999 年秋季 第 60 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 AP 991128-03 2p-ZD-4  
(1999) pp. 1151.

- (12) 杉尾幸彦、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 粉末蛍光体のアルカリ金属添加による発光特性の改善 (II)"  
2000 年春季 第 47 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 001108-03  
30a-P12-13 (2000) pp. 1385.
- (13) 櫻井弾、徳田尚紀、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志、高橋聖樹:  
"高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce 薄膜 EL 素子"  
2000 年春季 第 47 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 001108-03  
30p-P17-2 (2000) pp. 1388.
- (14) 徳田尚紀、櫻井弾、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 薄膜 EL 素子における ZnS 共蒸着の効果"  
2000 年春季 第 47 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 001108-03  
30p-P17-3 (2000) pp. 1388.
- (15) 徳田尚紀、櫻井弾、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 薄膜 EL 素子における H<sub>2</sub>S 供給の効果"  
2000 年秋季 第 61 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 AP 001130-03  
3p-ZK-7 (2000) pp. 1197.
- (16) 櫻井弾、徳田尚紀、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志、高橋聖樹:  
"高誘電体絶縁層を有する SrS:Ce 薄膜 EL 素子 (II)"  
2000 年秋季 第 61 回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 AP 001130-03  
3p-ZK-8 (2000) pp. 1198.



- (17) 深田晴己、藤原寛之、村上正一、杉尾幸彦、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 粉末蛍光体における Ce 発光中心の活性化のメカニズム"  
2001 年春季 第 48 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 011109-03  
30a-YL-3 (2001) pp. 1422.
- (18) 深田晴己、徳田尚紀、櫻井弾、矢代友博、木村隆宏、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 薄膜 EL 素子における H<sub>2</sub>S 供給の効果 (II)"  
2001 年春季 第 48 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 011109-03  
30a-YL-4 (2001) pp. 1422.
- (19) 大観光徳、櫻井弾、徳田尚紀、深田晴己、田中省作、小林洋志、高橋聖樹:  
"新型 H<sub>2</sub>S クラッキングセルを用いて作製した SrS:Ce / BaTiO<sub>3</sub> hybrid EL 素子"  
2001 年春季 第 48 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 011109-03  
30a-YL-5 (2001) pp. 1423.
- (20) 大澤龍、山口健介、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"原料交互供給型 HotWall 蒸着法による SrS:Bi 薄膜 EL 素子の作製"  
2001 年春季 第 48 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 011109-03  
30a-YL-6 (2001) pp. 1423.
- (21) 木村隆宏、深田晴己、大観光徳、田中省作、小林洋志:  
"SrS:Ce 発光特性に対する成長槽内の残留不純物の影響"  
2002 年春季 第 49 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集 AP 021108-03  
29p-YF-5 (2002) pp. 1466.

**END**

**END**